

N° D'ORDRE :  
67

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**RAYMOND CALAS**

BOURSIER DE LA CAISSE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — Etude de quelques cas de stéréoisomérisie dans la série cyclopentanique.

**2<sup>me</sup> THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

---

Soutenues le 27 mars 1939 devant la Commission d'examens

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| MM. GAY ..... | <i>Président.</i>    |
| REBOUL .....  | } <i>Assesseurs.</i> |
| DURAND.....   |                      |



MONTPELLIER  
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ

(Pierre-Rouge)

1939



**Étude de quelques cas  
de stéréoisomérisation  
dans la série cyclopentanique**



N° D'ORDRE :

67

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**RAYMOND CALAS**

BOURSIER DE LA CAISSE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — Etude de quelques cas de stéréoisomérisation dans la série cyclopentanique.

**2<sup>me</sup> THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

---

Soutenues le 27 mars 1939 devant la Commission d'examens

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| MM. GAY ..... | <i>Président.</i>    |
| REBOUL .....  | } <i>Assesseurs.</i> |
| DURAND.....   |                      |



MONTPELLIER  
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ  
(Pierre-Rouge)

—  
1939

# FACULTE DES SCIENCES

DE

## L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

---

MM.

*Doyen* ..... J. SOULA, Professeur de Mathématiques. Assesseur.

*Doyen honoraire* ... S. DAUTHEVILLE.

*Professeurs honoraires* ... { E. FABRY, O. DUBOSQ, J. CURIE F. BEAULARD  
DE LENAIZAN, E. BATAILLON, R. JACQUES,  
J. PAVILLARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

*Maîtres de Conférences honoraires* ..... F. MOURGUES et L. MAURY.

MM.

|                       |                                   |                   |                        |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| <i>Professeurs</i> .. | {                                 | G. REBOUL .....   | Physique.              |
|                       |                                   | E. TURRIÈRE ..... | Mécanique rationnelle. |
|                       |                                   | P. HUMBERT .....  | Mathématiques pures.   |
|                       |                                   | L. GAY .....      | Chimie.                |
|                       |                                   | E. CARRIÈRE ..... | Chimie.                |
|                       |                                   | J. DURAND .....   | Chimie.                |
|                       |                                   | L. EMBERGER ..... | Botanique.             |
|                       |                                   | Ch. BOUHET .....  | Physique.              |
| P. MATHIAS .....      | Zoologie et Biologie<br>générale. |                   |                        |
| M. THORAL .....       | Géologie                          |                   |                        |



MM.

*Maîtres de Conférences*. F. VASILESCO..... Mathématiques.

O. TUZET (M<sup>lle</sup>) ..... Zoologie

P. CHATELAIN ..... Minéralogie.

MM.

*Secrétaire* ..... A. BABY.

*Secrétaire honoraire*... L. DUBOIS.

### Membres du Jury :

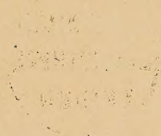
MM. L. GAY ..... Président.

G. REBOUL

J. DURAND

} Assesseurs.

A MES PARENTS .



A LA MÉMOIRE DE MON MAÎTRE

MONSIEUR MARCEL GODCHOT

Officier de la Légion d'honneur,  
Membre correspondant de l'Institut,  
Doyen de la Faculté des Sciences  
et Directeur de l'Institut de Chimie de Montpellier.

## INTRODUCTION

PERKIN (1), en 1885, faisant réagir le brome sur le dérivé disodé de l'acide pentaméthylènetétracarbonique, réalisa la première synthèse d'un composé cyclopentanique. Plus tard, divers auteurs étudièrent également quelques dérivés de cette série qu'ils retiraient le plus souvent des essences minérales ou végétales.

En 1898, la découverte fondamentale de SABATIER et SENDERENS : l'hydrogénation catalytique des composés aromatiques, devait donner un nouvel essor à la chimie des cyclanes. Elle permet en effet l'obtention facile du cyclohexane et de ses dérivés dont l'oxydation conduit à l'acide adipique ou à ses homologues, la cyclisation de ces diacides donnant les composés cyclopentaniques.

De nombreux chimistes, tant en France qu'à l'étranger, en particulier WALLACH, SKITA, RUZICKA, GODCHOT, TIFFENEAU, VAVON, DUPONT et leurs collaborateurs, examinent alors les divers problèmes qui se posent dans l'étude de la série cyclanique. SKITA, en 1923, obtient pour la première fois deux 2-méthylcyclohexanols ; or l'existence de ces deux composés ne pouvait être expliquée qu'en admettant l'isomérisie cis-trans des substituants par rapport au cycle.

Le nombre d'isomères cis ou trans peut être prévu dans

---

(1) W. H. PERKIN. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1885, t. 18, p. 3246.

chaque cas à condition d'adopter l'hypothèse de BAEYER sur les « tensions des valences » qui supposent les cycles plans ; mais le nombre d'isomères trouvés expérimentalement étant parfois plus élevé, on a dû faire appel aux théories de SACHSE et de MOHR sur la configuration multiplanaire et la mobilité des cycles. Cependant, les théories précédentes sont toutes d'accord pour attribuer au cycle en  $C_5$  une structure plane que l'expérience a d'ailleurs confirmée ; il n'y a donc pas ambiguïté dans cette série sur le nombre des isomères théoriques.

L'étude des produits d'hydrogénation des 3-méthylcyclopentanones (*d*) et (*d* + *l*), de la camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone et de la pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- $\Delta^4$ -cyclopenténone, n'avait jamais été entreprise à la lueur de la stéréoisomérisie cis-trans. Sur le conseil de notre Maître regretté M. le Doyen GODCHOT qui nous a guidé au cours de ce travail avec tant d'autorité et d'expérience, nous nous sommes attaché à la préparation et à l'isolement de ces composés.

Ils ont été séparés en général par cristallisation fractionnée de leurs dérivés solides. La cristallisation fractionnée, en plus des divers avantages qu'elle présente sur la distillation, devient nécessaire pour obtenir les corps considérés à l'état pur : en effet, comme nous le verrons, les isomères cis et trans préparés par nous ont des points d'ébullition extrêmement voisins ce qui rend pratiquement impossible leur séparation par distillation ; dans les dérivés solides, l'importance de la fonction principale est considérablement augmentée, et par suite l'influence de sa position par rapport aux autres substituants. Les différences deviennent alors nettes entre le composé cis et son isomère trans.

Au cours de ce travail, nous nous efforcerons de déterminer la structure de chacun des corps obtenus dont nous avons examiné les propriétés au moyen de l'outillage perfectionné que M. le Doyen GODCHOT a bien voulu mettre à notre disposition (polarimètre de précision Jobin et Yvon, microviscosimètre et tensiomètre Lecomte du Nouÿ, réfractomètre de Pulfrich, spectrographe pour l'étude de l'Effet Raman).

Nous montrerons en fin de ce travail un nouvel exemple de transposition moléculaire avec extension de cycle (passage du cycle en  $C_5$  au cycle en  $C_6$ ).

Notre étude sera ainsi divisée :

## PREMIÈRE PARTIE

### 3-méthylcyclopentanol cis et trans, ( $l$ ) et ( $d + l$ ).

CHAPITRE I. — Stéréoisomérisie cis-trans des composés monocycliques.  
— Application à l'étude des alkylcyclanols et des alkylcyclanones.

CHAPITRE II. — 3-méthylcyclopentanol cis ( $l$ ) et trans ( $l$ ).

CHAPITRE III. — 3-méthylcyclopentanol cis ( $d + l$ ) et trans ( $d + l$ ).

CHAPITRE IV. — Etude physico-chimique comparée des composés obtenus.

## DEUXIÈME PARTIE

### Camphorone et pulégénone.

#### Produits d'hydrogénation et leur structure.

CHAPITRE I. — Camphorone et pulégénone : Obtention, étude.

CHAPITRE II. — Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone.

CHAPITRE III. — Hydrogénation des dihydrocamphorones cis et trans.

CHAPITRE IV. — Transposition de la dihydrocamphorone trans en son isomère cis.

CHAPITRE V. — Déshydratation des dihydrocamphorols obtenus, structure de la cétone correspondante.

### TROISIÈME PARTIE

**Transposition moléculaire par déshydratation pinacolique :  
passage du cycle en  $C_5$  au cycle en  $C_6$ .**

CHAPITRE I. — Préparation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

CHAPITRE II. — Déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

CHAPITRE III. — Synthèse de la 2-2-4-triméthylcyclohexanone.

### QUATRIÈME PARTIE

**Effet Raman dans les composés cyclopentaniques étudiés.**

### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Toutes mes recherches ont été effectuées sous la direction de Monsieur le Doyen GODCHOT, membre correspondant de l'Institut, qui avait bien voulu en être l'inspirateur et le guide. M. le Doyen GODCHOT avait commencé à corriger les épreuves de ce travail lorsque la mort vint le frapper prématurément, en pleine activité scientifique. Qu'il me soit permis de rendre à la mémoire de ce maître, dont je fus le collaborateur pendant près de cinq ans, l'hommage de mon admiration et de ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me dispenser.

A la mort de mon maître, Monsieur le Professeur GAY a accepté de présider mon jury de thèse, me donnant ainsi un nouveau témoignage de sa haute bienveillance qui m'a été si précieuse au cours de mes études et dont je lui garde une profonde reconnaissance.

Je remercie respectueusement MM. les Professeurs REBOUL et DURAND qui ne m'ont jamais ménagé leurs conseils et leur bienveillante sollicitude.

Je tiens enfin à exprimer ma reconnaissance toute particulière à Mademoiselle CAÛQUIL, Maître de Conférences-adjoint, collaboratrice de tous les instants de M. le Doyen GODCHOT, qui m'a donné le goût de la recherche et m'a fait bénéficier constamment de ses connaissances si étendues en chimie organique et en chimie physique.



## PREMIÈRE PARTIE

---

3-méthylcyclopentanolis cis et trans, (*l*) et (*d+l*).

---



## CHAPITRE PREMIER

### STÉRÉOISOMÉRIE CIS-TRANS DES COMPOSÉS

#### MONOCYCLIQUES

#### APPLICATION A L'ÉTUDE DES ALKYL CYCLANOLS

#### ET DES ALKYL CYCLANONES.

Avant de développer le résultat de nos recherches sur les 3-méthylcyclopentanolis cis et trans, il nous a paru nécessaire de faire rapidement une étude d'ensemble des diverses méthodes qui permettent d'attribuer à un composé monocyclique bi ou trisubstitué soit la structure cis soit la structure trans.

Reprenant le remarquable exposé fait par M. Vavon dans une conférence à la Société chimique de France (1), nous diviserons ces procédés de détermination en deux groupes : procédés particuliers, applicables seulement à un certain nombre de dérivés, procédés généraux basés sur les caractères les plus constants des isomères cis et trans. Nous ne nous étendrons pas sur le premier groupe de méthodes car aucune ne peut être utilisée dans le cas des composés étudiés au cours de ce travail.

---

(1) VAVON. — *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 49, p. 936 à 1011.

## I. — Procédés particuliers à certains dérivés.

1) Dans certains cas où LES DEUX SUBSTITUANTS SONT IDENTIQUES, on peut utiliser les méthodes suivantes :

a) *Dédoublément en inverses optiques* : lorsque le dérivé cis présente un plan de symétrie, il est inactif par nature alors que le trans peut être dédoublé en ses inverses optiques. Ceci a été vérifié par exemple pour les cyclopentanedioles 1-2 (1) et les cyclohexanedioles 1-2 (2).

b) *Méthodes à l'acide borique et à l'acétone* (Boeseken et ses collaborateurs) (3).

Certains cyclanediols se combinent à l'acétone dans le cas de l'isomère cis ; on n'observe pas de combinaison avec le trans. De même la conductibilité de l'acide borique est augmentée par des diols ayant les oxhydriles en position cis, vraisemblablement par formation d'un complexe que l'isomère trans ne donne pas.

### 2) FORMATION D'UN DEUXIÈME CYCLE PAR RÉACTION INTERNE.

Deux fonctions acides, une fonction acide et une fonction alcool primaire, une fonction acide et un groupe ( $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) liés à deux atomes de carbone voisins faisant partie d'un cycle plan, peuvent aisément donner un anhydride, une lactone, une lactame par formation d'un cycle à cinq éléments à condition que les deux substituants soient en cis et non en trans.

Constatons qu'aucune des méthodes ci-dessus n'est applicable dans le cas des alkylcyclanols et des alkylcyclanones.

---

(1) VAN LOON. — *Thèse Delft*. Pays-Bas, 1919.  
M. GODCHOT, M. MOUSSERON et R. RICHAUD. — *C. R.* 1934, t. 199, p. 1233.

(2) DERX. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, t. 41, p. 333.

(3) BOESEKEN et VAN GIFFEN. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1920, t. 39. — BOESEKEN : *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1921, t. 40. — BOESEKEN et DERX : *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1921, t. 40.

## II. — Procédés généraux.

### 1) OBTENTION DES CIS ET DES TRANS. — RÈGLE DE SKITA.

Skita (1), à la suite de ses travaux d'hydrogénation, a formulé la règle empirique suivante : « La réduction des doubles liaisons en solution acide favorise la production des formes cis ; la réduction en milieu alcalin ou neutre rend plus facile la production des formes trans. » L'auteur avait d'ailleurs émis cette loi sous bénéfice de vérifications ultérieures, étant donné le petit nombre de faits sur lesquels il se basait. Depuis, cette règle a été assez souvent vérifiée, en particulier dans le cas des méthylcyclohexanols dont M. Godchot (2) et ses collaborateurs ont pratiqué une étude systématique.

### 2) RÈGLE DE VON AUWERS.

Von Auwers (3) a remarqué, dans l'étude des di et triméthylcyclohexanes, que le rapprochement des groupements méthyle augmente la densité et l'indice et diminue la réfraction moléculaire. Il en induit, au sujet de l'isomérisie cis-trans, que le dérivé cis dans lequel les substituants sont plus voisins que dans le trans doit présenter le plus fort indice, la plus forte densité, la plus faible réfraction moléculaire.

Cette règle est d'un emploi assez difficile car les isomères cis et trans ont toujours des densités et des indices voisins ; elle est d'autre part souvent en défaut.

---

(1) SKITA. — *Ber. dtseh. Chem. Ges.*, 1920, t. 53, p. 1792 et 1923, t. 56, p. 2234.

(2) GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — *C. R.*, 1930, t. 190, p. 642 ; *Douzième Congrès de Chimie appliquée de Prague*, septembre 1932 ; *C. R.*, 1934, t. 198, p. 663. — GODCHOT, Mlle CAUQUIL et CALAS : *Soixante-neuvième Congrès des Sociétés savantes, Montpellier*, 1935.

(3) VON AUWERS. — *Lieb. Ann.*, 1920, t. 420, p. 92.

### 3) VISCOSITÉ.

L'étude du coefficient de frottement intérieur des liquides a permis à divers auteurs comme Gough, Hunter, Kenyon (1) et Mlle Cauquil (2) de constater des différences parfois très grandes entre deux isomères cis et trans : la viscosité du cis doit être inférieure à celle du trans ; en effet les frottements intérieurs des isomères cis, où tous les radicaux substituants sont situés d'un même côté du plan, doivent être moins intenses que ceux des isomères trans où les radicaux sont situés de part et d'autre du plan (2).

Dans le cas des o-méthylcyclohexanols et se basant sur les travaux de Thole (3), Gough, Hunter et Kenyon (1) attribuent également au corps le plus visqueux la structure trans ; ils admettent que la viscosité est due aux valences résiduelles des oxhydrides s'échangeant entre molécules différentes et créant ainsi une certaine adhérence entre les molécules ; dans le cas du dérivé cis, une partie des valences résiduelles de l'oxhydride serait neutralisée par le méthyle voisin, d'où viscosité moindre.

### 4) EMPÊCHEMENT STÉRIQUE.

#### a) *Notion d'empêchement stérique.*

L'expérience a montré qu'une même fonction réagit avec plus ou moins de facilité suivant la structure du radical qui lui sert de support : si le voisinage de la fonction est encombré, celle-ci sera protégée contre les molécules de réactif, son aptitude réactionnelle sera diminuée, il y aura ce que Kehrman, en 1888, a appelé « empêchement stérique ».

Vavon a illustré ceci par les schémas suivants : soit F une

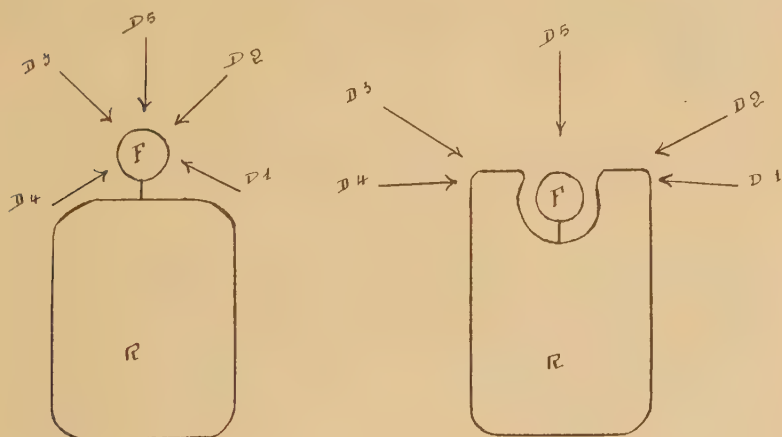
---

(1) GOUGH, HUNTER et KENYON. — *J. Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 2052.

(2) Mlle CAUQUIL. — *Thèse de Sciences*, Montpellier, 1926.

(3) THOLE. — *J. Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 2004.

fonction, R un radical, disposés suivant (I) ou (II) ; au cours d'une réaction les molécules de réactif arrivent sur les corps de toutes les directions ; dans (II) on voit que la structure du radical est telle qu'elle empêche les molécules venant des directions  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ , d'arriver jusqu'à la fonction : (II) réagira plus lentement que (I).



Ceci n'a pas été vérifié dans tous les cas : en effet, l'introduction d'un radical au voisinage d'une fonction apporte autre chose qu'un simple encombrement de l'espace.

Ce radical possède lui-même des propriétés qui modifient celles de la fonction voisine « soit par un échange direct de valences résiduelles avec la fonction, soit par une perturbation transmise de proche en proche le long de la chaîne » (1). C'est la résultante de l'empêchement stérique et de l'effet chimique apportés par le radical qui déterminera la marche de l'expérience. La grandeur et le sens de l'effet chimique varient essentiellement

(1) VAVON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 948.

avec la réaction, le radical et la fonction considérée ; l'effet stérique, au contraire, se manifeste toujours dans le même sens. Il sera net si l'effet chimique est négligeable devant lui. L'effet stérique sera grand dans le cas où les substitutions au voisinage de la fonction sont nombreuses et voisines de celle-ci, par exemple les cétones tri ou tétrasubstituées ne donnent ni semicarbazone, ni oxime (1) ; les alcools correspondants ne donnent pas de phényluréthane (2) ; l'effet chimique sera peu important avec les radicaux à faible affinité comme les radicaux saturés de la série grasse.

b) *Empêchement stérique et isomérisation cis-trans.*

La notion d'empêchement stérique permet, d'après Vavon, de déterminer la structure cis ou trans de deux isomères.

En effet, dans le cas du dérivé cis, le radical substituant est plus voisin de la fonction que dans le cas de son isomère trans ; le composé cis présentera donc la plus faible aptitude réactionnelle. L'effet chimique variera peu quel que soit l'isomère : l'influence transmise par la chaîne est en première approximation la même dans les deux cas, le radical et la fonction étant séparés par le même groupe d'atomes ; d'autre part, si le radical a une affinité chimique peu marquée, son action directe sur la fonction sera faible. Ceci est réalisé pour les alkylcycloalcools et les alkylcycloalcanones.

Vavon et ses élèves ont comparé les vitesses de réaction de nombreux dérivés cis et trans. En particulier ils ont étudié les vitesses d'estérification et de saponification, l'oximation des cétones, l'hydrogénation catalytique, etc. Nous utiliserons cette méthode chaque fois que nous aurons à identifier des isomères cis et trans.

---

(1) CORNUBERT. — *Annales de Chimie*, 1931, t. 16, p. 141.

(2) A. HALLER. — *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1201.

## 5) SPECTRES RAMAN.

L'étude des spectres Raman s'est montrée particulièrement intéressante dans la détermination de la structure cis ou trans des dérivés éthyléniques. Dans la série cyclanique, des quelques travaux effectués par divers auteurs et par nous-mêmes, en collaboration avec M. Godchot et Mlle Cauquil (1), il résulte que les spectres des isomères cis et trans présentent certaines différences. Mais étant donné d'une part le petit nombre de cas étudiés, d'autre part la complexité de la molécule, il n'existe pas encore de règle générale à ce sujet.

*En conclusion*, on ne peut considérer aucune des méthodes précédentes comme ayant une valeur absolue : la règle de Skita, par exemple, est quelquefois en désaccord avec celle de Von Auwers (2), la règle de l'empêchement stérique également (3)... chacune n'envisage en effet qu'un seul côté du problème ; or la molécule chimique est essentiellement complexe : un caractère supposé constant variera selon les corps et souvent d'une manière inexplicable.

C'est seulement de l'ensemble des résultats donnés par ces méthodes qu'on peut déduire la structure des composés étudiés en essayant de comprendre, d'autre part, pour quelles raisons l'une ou l'autre règle ne joue pas.

C'est ce que nous nous attacherons à faire en présence des isomères que nous avons préparés.

---

(1) GODCHOT, Mlle CAUQUIL, et CALAS. — *C. R.*, 1936, t. 202, p. 1129.

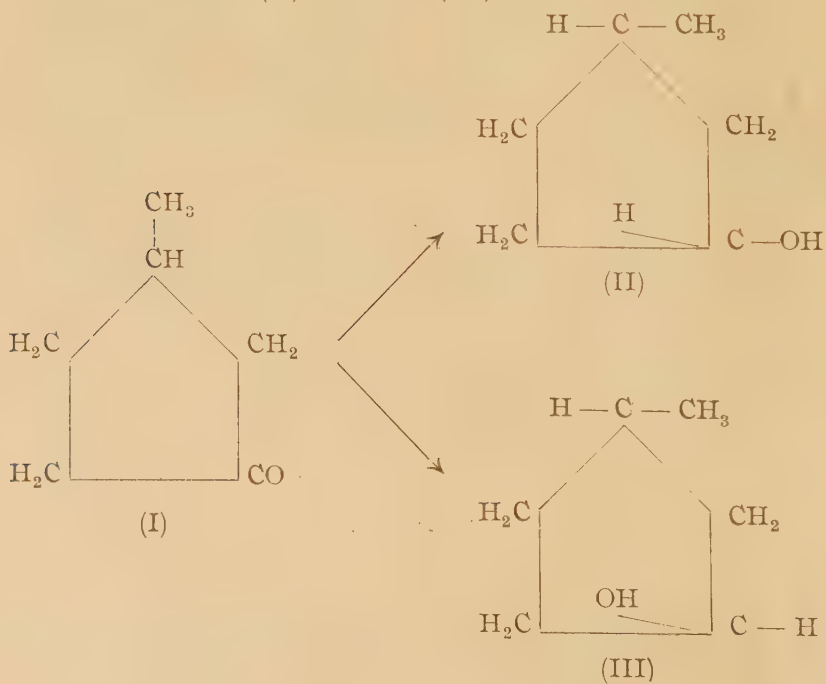
(2) GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — *Douzième Congrès de Chimie appliquée, Prague*, septembre 1932.

(3) VAVON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1007-1008.

## CHAPITRE II

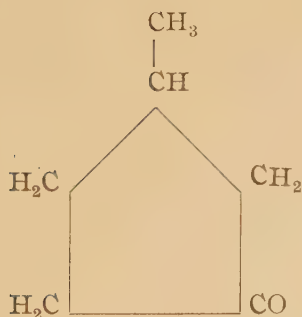
### 3-MÉTHYLCYCLOPENTANOLS CIS (l) ET TRANS (l).

L'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d*) (I) doit permettre d'obtenir un alcool pouvant exister sous deux formes stéréoisomères cis (II) ou trans (III).



Nous étudierons d'abord la 3-méthylcyclopentanone (*d*) ; nous montrerons ensuite comment on peut obtenir, séparer et identifier les deux 3-méthylcyclopentanolis *cis* et *trans* (*l*).

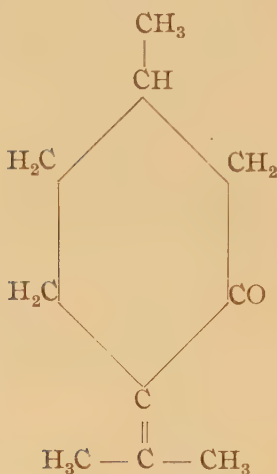
A. — 3-Méthylcyclopentanone (*d*).



La matière première utilisée pour préparer cette cétone est la pulégone ou 3-méthyl-6-isopropylidèncyclohexanone (*d*). En effet, à partir de ce produit, on obtient l'acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*) et cet acide, par cyclisation, donne la 3-méthylcyclopentanone (*d*). Nous avons étudié cette opération et réussi à préparer une cétone nettement plus active que celle décrite par les auteurs précédents.

I. PULÉGONE

(3-MÉTHYL-6-ISOPROPYLIDÈNECYCLOHEXANONE) (*d*).



La pulégone utilisée a été fournie par la maison Méro et Boyveau (Grasse).

Elle présente les caractéristiques suivantes :

$$Eb_{760} = 216^0-217^0$$

$$D_4^{29} = 0,9111$$

$$n_{5893}^{29} = 1,47426$$

|             |   |                                 |       |
|-------------|---|---------------------------------|-------|
| Réfraction  | { | trouvée .....                   | 46,90 |
| moléculaire |   | calculée pour $C_{10}H_{16}O$ . | 45,96 |

On observe une exaltation de la réfraction moléculaire due certainement à la présence de doubles liaisons conjuguées.

*Pouvoirs rotatoires et dispersion.*

$$l = 2 \text{ dm.}$$

$$t = 29^{\circ}$$

$$\alpha_{5893} = + 46^{\circ}22 \quad [\alpha]_{5893} = + 25^{\circ}47$$

$$\alpha_{5780} = + 52^{\circ}53 \quad [\alpha]_{5780} = + 28^{\circ}82$$

$$\alpha_{5461} = + 62^{\circ}86 \quad [\alpha]_{5461} = + 34^{\circ}49$$

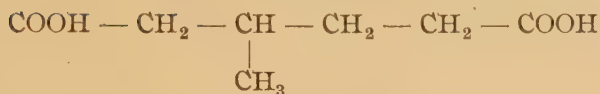
$$\alpha_{4358} = + 170^{\circ}4 \quad [\alpha]_{4358} = + 93^{\circ}51$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,19$$

$$\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 2,71$$

2. ACIDE  $\beta$ -MÉTHYLADIPIQUE (*d*).



A partir de la pulégone, l'acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*) peut être obtenu soit en deux temps, soit directement.

a) *En deux temps* :

On transforme la pulégone en 3-méthylcyclohexanone (*d*) par arrachement du groupement isopropylidénique. Wallach (1) provoque cet arrachement par l'acide formique ou l'eau en autoclave ; Zelinsky (2), par certains acides minéraux ; Rupe (3), par ébullition en présence d'acide sulfurique.

La 3-méthylcyclohexanone (*d*) est ensuite oxydée par l'acide nitrique en acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*) (4).

(1) WALLACH. — *Ann. Chem.*, t. 289, p. 338 ; *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1895, t. 28, p. 1965.

(2) ZELINSKY. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1897, t. 30, p. 1532.

(3) RUPE. — *Ann. Chem.*, 1924, t. 436, p. 202.

(4) BOUVEAULT et TÉTRY. — *Bull. Soc. Chim. (3)*, 1901, t. 25, p. 442.

b) *Directement* :

Les méthodes précédentes donnent de bons rendements en acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*), mais nécessitent un chauffage assez prolongé en présence d'agents racémisants comme les acides forts, ce qui peut provoquer une diminution de l'activité optique de l'acide considéré. Nous avons préféré utiliser la méthode de Semmler (1) : l'oxydation permanganique à froid de la pulégone donne directement l'acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*).

100 grammes de pulégone sont oxydés par 210 grammes de permanganate de potassium dans le minimum d'eau pour le faire passer en solution. Au début on ajoute le permanganate en agitant et en refroidissant par un courant d'eau, puis on abandonne le mélange à l'oxydation lente (3 ou 4 jours). On essore, évapore l'eau en partie, acidifie par l'acide sulfurique étendu et on extrait à l'éther qui abandonne l'acide ; celui-ci, après des cristallisations répétées dans le benzène, fond à 84°5.

Le rendement est d'environ 45 %.

3. CYCLISATION DE L'ACIDE  $\beta$ -MÉTHYLADIPIQUE (*d*).

Nous avons essayé divers procédés et comparé le pouvoir rotatoire des cétones obtenues.

a) *Cyclisation en présence de carbonate de baryum.*

Nous avons utilisé le procédé indiqué par Boedtker (2). 100 grammes d'acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*) sont chauffés en présence de 5 grammes de carbonate de baryum dans un ballon à distiller disposé à l'intérieur d'une marmite en fonte. Le thermomètre plongeant dans la masse, on chauffe rapidement pour

---

(1) SEMMLER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 3516.

(2) BOEDTKER. — *Journ. Pharm. et Chim.*, (8), 1932, t. 15, p. 225.

éviter la sublimation de l'acide et on maintient la température vers 310° pendant que la 3-méthylcyclopentanone distille. Le distillat est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium, séché et distillé pour obtenir la cétone Eb<sub>760</sub> = 142°. Le rendement est d'environ 75 %.

*Pouvoirs rotatoires et dispersion.*

$$l = 1 \text{ dm.}$$

$$t = 20^{\circ}$$

$$\alpha_{5893} = + 134^{\circ}06$$

$$[\alpha]_{5893} = + 146^{\circ}30$$

$$\alpha_{5780} = + 143^{\circ}46$$

$$[\alpha]_{5780} = + 155^{\circ}93$$

$$\alpha_{5461} = + 169^{\circ}68$$

$$[\alpha]_{5461} = + 184^{\circ}43$$

$$\alpha_{4358} = + 184^{\circ}75$$

$$[\alpha]_{4358} = + 200^{\circ}81$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,18$$

$$\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,08$$

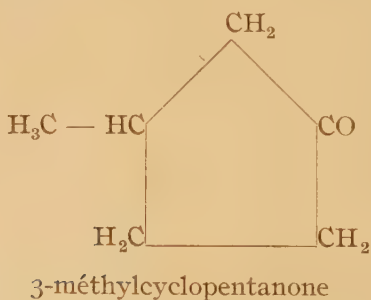
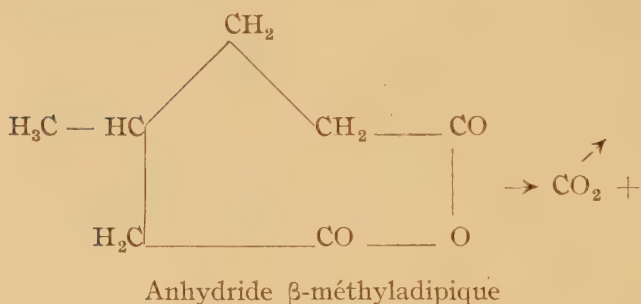
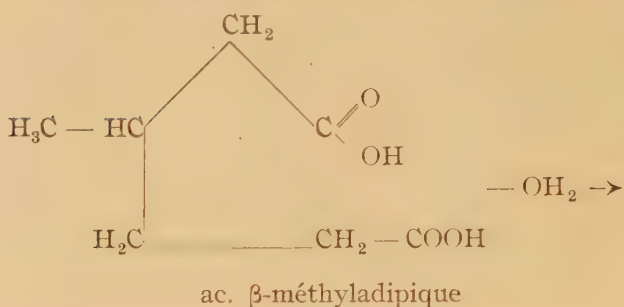
b) *Cyclisation par l'anhydride acétique.*

Blanc (1) indique que, par chauffage en présence d'anhydride acétique, les diacides se transforment en anhydrides. Ces anhydrides, soumis à la distillation lente à la pression ordinaire, se dédoublent en cétone et gaz carbonique.

---

(1) BLANC. — *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1908, t. 3, p. 778-780.

Ainsi, dans le cas de l'acide  $\beta$ -méthyladipique nous avons :



100 grammes d'acide  $\beta$ -méthyladipique (*d*) sont placés dans un ballon à distiller avec 250 grammes d'anhydride acétique. On règle la température de façon que l'acide acétique produit distille seul au fur et à mesure de sa formation ; on chasse ensuite au vide l'excès d'anhydride acétique.

On élève alors la température en maintenant le réservoir du thermomètre dans le liquide ; la décomposition commence vers 170° et la température monte rapidement vers 230-250°. La réaction est facile à suivre au dégagement de gaz carbonique, indice dont on se sert utilement pour le réglage de la flamme. Le produit obtenu est neutralisé avec du bicarbonate, extrait à l'éther et distillé :  $E_{b_{760}} = 142^\circ$ . Le rendement est de 45 %.

*Pouvoirs rotatoires et dispersion.*

$$l = 1 \text{ dm.}$$

$$t = 20^\circ.$$

$$\alpha_{5893} = + 134^{\circ}72$$

$$[\alpha]_{5893} = + 146^{\circ}43$$

$$\alpha_{5780} = + 144^{\circ}00$$

$$[\alpha]_{5780} = + 156^{\circ}50$$

$$\alpha_{5461} = + 169^{\circ}78$$

$$[\alpha]_{5461} = + 184^{\circ}54$$

$$\alpha_{4358} = + 185^{\circ}85$$

$$[\alpha]_{4358} = + 202^{\circ}01$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,17$$

$$\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,09$$

La cétone obtenue suivant la technique de Blanc est légèrement plus active que celle préparée par la méthode de Boedtker où la température de décomposition est plus élevée ; nous avons essayé d'obtenir la cétone à une température encore plus basse.

Modification à la méthode de Blanc.

Nous avons noté que, dans la méthode de Blanc, la décomposition de l'anhydride commence vers 170° et que la température monte rapidement. En surveillant constamment le chauffage, on arrive à maintenir la température à 170°. Le rendement en cétone (20 à 25 %) est bien inférieur au précédent car, pour amener une décomposition totale de l'anhydride, il faudrait augmenter la température en fin d'opération.

*Pouvoirs rotatoires et dispersion de la cétone ainsi obtenue.*

$$l = 1 \text{ dm.}$$

$$t = 20^{\circ}.$$

$$\alpha_{5893} = + 140^{\circ}62$$

$$[\alpha]_{5893} = + 152^{\circ}84$$

$$\alpha_{5780} = + 146^{\circ}77$$

$$[\alpha]_{5780} = + 159^{\circ}53$$

$$\alpha_{5461} = + 173^{\circ}77$$

$$[\alpha]_{5461} = + 188^{\circ}88$$

$$\alpha_{4358} = + 192^{\circ}53$$

$$[\alpha]_{4358} = + 208^{\circ}60$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,18$$

$$\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,10$$

Cette 3-méthylcyclopentanone est nettement plus active que la cétone préparée par les auteurs précédents. En effet, Zelinsky (1) avait donné  $[\alpha]_{5893} = + 135^{\circ}9$ ; Wallach (2)  $[\alpha]_{5893} = + 124^{\circ}2$  en solution alcoolique et  $+ 132^{\circ}96$  pour la cétone non dissoute; Richaud (3)  $[\alpha]_{5893} = + 130^{\circ}09$ .

#### 4. 3-MÉTHYLCYCLOPENTANONE (*d*).

La 3-méthylcyclopentanone (*d*) obtenue de la manière que nous venons d'exposer est un liquide incolore, d'odeur assez agréable; ses constantes physiques sont les suivantes :

(1) ZELINSKY. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 2489.

(2) WALLACH. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 2965.

(3) R. RICHAUD. — *Thèse de pharmacien supérieur*, Montpellier, 1934.

$$E_{b_{760}} = 142^{\circ}$$

$$D_{25}^{28} = 0,9102 \quad D_1^{28} = 0,9092$$

$$n_{5893}^{28} = 1,43000$$

|                    |   |                                |       |
|--------------------|---|--------------------------------|-------|
| <i>Réfraction</i>  | { | trouvée .....                  | 27,86 |
| <i>moléculaire</i> | { | calculée pour $C_6H_{10}O$ ... | 27,86 |

*Pouvoirs rotatoires et Dispersion:* (Vg. page précédente.)

*Viscosité* :  $\eta_{28} = 1,205$  centipoises.

*Tension superficielle* :  $\gamma_{28} = 45,45$  dynes/cm.

|                 |   |                                 |     |
|-----------------|---|---------------------------------|-----|
| <i>Parachor</i> | { | trouvé .....                    | 273 |
|                 | { | calculé pour $C_6H_{10}O$ ..... | 275 |

Ces valeurs sont assez voisines, le pouvoir rotatoire excepté, de celles données par Zélinisky (1), Semmler (2) et Wallach (3). Ceci n'a rien d'étonnant, la cétone ( $d + l$ ) ayant des propriétés physico-chimiques peu différentes de celles de son isomère ( $d$ ).

Semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone ( $d$ ).

Ce dérivé est préparé par action du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium sur la 3-méthylcyclopentanone ( $d$ ).

- 
- (1) ZELINSKY. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 2489.  
 (2) SEMMLER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 3516.  
 (3) WALLACH. — *Ann. Chem.*, 1896, t. 332, p. 349.

|                                           |       |
|-------------------------------------------|-------|
| 3-méthylcyclopentanone ( <i>d</i> ) ..... | 3 gr. |
| Chlorhydrate de semicarbazide .....       | 3 gr. |
| Acétate de sodium cristallisé .....       | 3 gr. |

dans l'alcool à 95°.

On chauffe deux heures au bain-marie. La semicarbazone est ensuite précipitée par l'eau et essorée.

Après cristallisation dans l'alcool absolu, elle fond à 185-186°. Zélinisky avait donné 184-185°.

#### B. — Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d*).

Semmler (1) a hydrogéné la 3-méthylcyclopentanone (*d*) par le sodium et l'alcool absolu. Il obtient ainsi un produit :

$$D_{20}^{20} = 0,9169, \quad n_{D, 20}^{20} = 1,4521.$$

Par le sodium et l'éther humide, Markownikow (2) et Zelinsky isolent un corps :

$$Fb_{757} = 151^{\circ}8$$

$$[\alpha]_{5893} = -4^{\circ}89$$

$$D_4^{21} = 0,9122$$

$$n_{5893}^{21} = 1,4467$$

Afin d'obtenir les 3-méthylcyclopentanolis *cis* et *trans*, nous avons utilisé deux procédés qui d'après la règle de Skita et les travaux de M. Godchot et de ses collaborateurs (Vg. la note p. 17) sur les cyclanols substitués ont le plus de chance de donner

(1) SEMMLER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1893, t. 26, p. 775.

(2) MARKOWNIKOW. — *Ann. Chem.*, t. 307, p. 351.

(3) ZELINSKY. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 2488 à 2494.

suivant les cas l'un ou l'autre isomère : l'hydrogénation en milieu acide en présence de platine catalytique et l'hydrogénation par le sodium et l'éther aqueux.

Ces hydrogénations se pratiquant sans grande élévation de température sont particulièrement intéressantes pour la préparation des composés actifs ; une opération effectuée à chaud (méthode de Sabatier et Senderens) risquerait d'amener une racémisation, au moins partielle, des produits obtenus.

## I. HYDROGÉNATION EN PRÉSENCE DE PLATINE CATALYTIQUE.

### 1) *Platine catalytique.*

Le platine utilisé est préparé selon le procédé d'Adams et Schriener (1), par action du nitrate de sodium en fusion sur le chlorure de platine. Le résidu (platine et chlorure de sodium) est lavé plusieurs fois à l'eau chaude pour dissoudre et enlever complètement le chlorure de sodium.

### 2) *Hydrogénation.*

Cette opération est pratiquée selon la technique utilisée par M. Godchot et ses élèves.

On introduit dans un ballon :

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 3-méthylcyclopentanone (d) .....    | 20 gr.     |
| Acide acétique cristallisable ..... | 20 gr.     |
| Platine catalytique .....           | 4 gr. (2). |

---

(1) ADAMS et SCHRINER. — *J. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2171.

(2) Le platine, revivifié par un courant d'oxygène, peut servir à plusieurs hydrogénations.

Le ballon est maintenu dans une atmosphère d'hydrogène et agité constamment. Au bout de trois ou quatre heures le volume d'hydrogène absorbé n'augmente plus ; on arrête alors l'opération.

Le produit obtenu a une odeur agréable, due à une faible quantité d'ester acétique qui s'est formé au cours de l'hydrogénation. On neutralise l'acide acétique en excès par de la potasse à 20 %, en présence de phénolphthaléine et en refroidissant avec de la glace. On extrait à l'éther, lave au bisulfite, à l'eau, au bicarbonate. Après avoir chassé l'éther, il reste 13 grammes d'un produit  $E_{b_{15}} = 56-57^{\circ}$ . Ce doit être soit l'alcool cis, soit l'alcool trans, soit encore un mélange des deux isomères. L'étude d'un dérivé cristallisé permettra d'en juger.

### 3) *Séparation et caractérisation du corps obtenu.*

#### a) Phtalate acide du 3-méthylcyclopentanol (I) du platine.

Ce dérivé est préparé selon la technique indiquée par Bedos (1) :

On chauffe pendant 10 heures vers  $130^{\circ}$  dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux :

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| 3-méthylcyclopentanol (I) du platine ... | 48 gr. |
| Anhydride phtalique .....                | 64 gr. |
| Pyridine anhydre .....                   | 36 gr. |

Après refroidissement, la masse visqueuse est débarrassée de la pyridine en excès par une solution étendue d'acide chlorhydrique. Le produit est repris par l'éther (on filtre s'il y a excès d'anhydride phtalique, peu soluble dans l'éther). La solution étherée est agitée avec une solution étendue de soude : l'alcool

---

(1) BEDOS. — *Thèse de Sciences*, Montpellier, 1925.

non estérifié reste en solution dans l'éther. On acidule ensuite la couche aqueuse avec de l'acide chlorhydrique étendu et on extrait le phtalate acide à l'éther. Par évaporation de ce dernier on obtient 60 grammes d'un produit visqueux très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique aqueux, peu soluble dans le benzène, la ligroïne, l'éther de pétrole.

Après trois semaines, le produit restant pâteux, on le purifie par dissolution dans l'éther absolu et précipitation par l'éther de pétrole. On redissout dans l'éther ordinaire et on abandonne à la cristallisation. Même après un an il n'apparaît pas de cristaux : ce dérivé ne permet donc pas une bonne séparation. Nous allons le saponifier et, sur le produit de saponification, essayer un autre dérivé cristallisé.

#### Saponification du dérivé pâteux.

On introduit dans un appareil à entraînement à la vapeur d'eau 60 grammes de phtalate acide et deux fois la quantité calculée de soude normale. L'alcool obtenu, assez soluble dans l'eau, est extrait à l'éther. On a finalement, avec un rendement de 87 %, un produit  $E_{b_{18}} = 65^{\circ}$ .

#### b) Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (I) du platine.

Nous avons préparé auparavant le chlorure de paranitrobenzoyle en suivant, dans ses grandes lignes, la technique indiquée par H. Meyer (1) :

Dans un ballon contenant 70 grammes d'acide paranitrobenzoïque on fait couler par une ampoule à brome 200 grammes de chlorure de thionyle. On chauffe au bain-marie pendant 6 ou 7 heures en ajoutant encore 100 grammes de chlorure de thionyle. On distille ensuite l'excès de ce produit sous un vide réduit, puis on ajoute de la ligroïne qui précipite le chlorure de

---

(1) H. MEYER. — *Monatshefte f. Ch.*, 1901, t. 22, p. 415.

paranitrobenzoyle. On essore rapidement et on met dans le vide sulfurique pour enlever les dernières traces de ligroïne. On a un corps  $F = 75^{\circ}$  avec un rendement de 72 %.

#### Paranitrobenzoate.

Mme Perlin-Borrel (1) prépare les paranitrobenzoates de la manière indiquée par T. Reichstein (2) pour l'obtention de certains dinitrobenzoates. Nous avons suivi cette méthode :

60 grammes de chlorure de paranitrobenzoyle sont dissous dans 300 centimètres de benzène anhydre. On introduit dans cette solution 26 grammes d'alcool à estérifier et, petit à petit, 120 centimètres cubes de pyridine fraîchement distillée. Après 4 ou 5 heures, on ajoute de l'éther anhydre et on sépare le précipité qui est du chlorhydrate de pyridine. La solution éthéro-benzénique est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à la soude étendue, à l'eau, séchée sur le sulfate de sodium. Après distillation de l'éther et du benzène on a un résidu qui se prend en masse par refroidissement et qui fond à  $35-36^{\circ}$ . Sa cristallisation dans l'alcool méthylique permet de séparer de beaux cristaux  $F = 37^{\circ}$  dans la proportion de 95 %.

*L'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (d) en présence de platine catalytique donne donc pratiquement un seul alcool.*

C'est vraisemblablement l'isomère cis. En effet :

1) L'hydrogénation au platine, comme nous l'avons vu plus haut, donne en général une majeure partie d'isomère cis.

2) La vitesse de saponification du paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (l) du platine est, dans les mêmes conditions, nettement inférieure à la vitesse de saponification du même sel de l'alcool (l) isomère (1). D'après les notions d'empêchement stérique, ce serait donc le dérivé cis.

---

(1) Mme PERLIN-BORREL. — *Thèse de doctorat d'Université, Nancy, 1932*, p. 25.

(2) T. REICHSTEIN. — *Helv. Chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 799.

3) La viscosité de l'alcool obtenu est plus faible que celle de son isomère, ce qui confirme sa structure *cis* (1).

*Dosage* N (Dumas) sur le produit F = 37°.

Subst. = 0 gr. 3030      V (Azote) = 14 cm<sup>3</sup> 8 ; t = 20°5.

Ho — f = 744 mm. 5.

|     |   |                                                                     |      |
|-----|---|---------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                        | 5,58 |
|     |   | calculé pour C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N ..... | 5,62 |

*Pouvoirs rotatoires et dispersion* du paranitrobenzoate F = 37°.

On dissout le corps dans l'alcool méthylique.

subst. = 3 gr. 07 ; v = 100 cm<sup>3</sup> ; l = 0,5 dm. ; t = 21°.

$\alpha_{5893} = + 0^{\circ}75$        $[\alpha]_{5893} = + 4^{\circ}38$

$\alpha_{5780} = + 0^{\circ}80$        $[\alpha]_{5780} = + 5^{\circ}21$

$\alpha_{5461} = + 1^{\circ}7$        $[\alpha]_{5461} = + 11^{\circ}07$

$\alpha_{4358} = + 2^{\circ}30$        $[\alpha]_{4358} = + 14^{\circ}08$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 2,12 \qquad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,35$$

Saponification du paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol *cis* (l).

On introduit 50 grammes de paranitrobenzoate et la quantité calculée de soude normale dans un appareil à entraînement à la vapeur d'eau. On extrait ensuite à l'éther, on distille et on retire, avec un rendement de 73 %, un produit Eb<sub>15</sub> = 60°.

---

(1) Les résultats seront indiqués plus loin.

4) 3-méthylcyclopentanol *cis* (l).

Ce corps est incolore et possède une odeur assez agréable. Ses propriétés sont les suivantes :

$$t_{b_{15}} = 60^{\circ}$$

$$D_{28}^{28} = 0,9129 \quad D_4^{28} = 0,9119$$

$$n_{5893}^{28} = 1,44414$$

$$\begin{array}{l} \text{Réfraction} \\ \text{moléculaire} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \text{trouvée .....} & 29,12 \\ \text{calculée pour } C_6H_{12}O \text{ ....} & 29,13 \end{array} \right.$$

*Pouvoirs rotatoires et dispersion.*

$$l = 0,5 \text{ dm.} \quad t = 28^{\circ}.$$

$$\alpha_{5893} = -2^{\circ}99 \quad [\alpha]_{5893} = -6^{\circ}55$$

$$\alpha_{5780} = -3^{\circ}12 \quad [\alpha]_{5780} = -6^{\circ}8$$

$$\alpha_{5461} = -3^{\circ}31 \quad [\alpha]_{5461} = -7^{\circ}25$$

$$\alpha_{4358} = -6^{\circ}40 \quad [\alpha]_{4358} = -14^{\circ}02$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,06 \quad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,93$$

$$\text{Viscosité } \eta_{28} = 6,20 \text{ centipoises}$$

$$\text{Tension superficielle : } \gamma_{28} = 42,77 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor} \left\{ \begin{array}{ll} \text{trouvé .....} & 280 \\ \text{calculé pour } C_6H_{12}O \text{ .....} & 262,5 \end{array} \right.$$

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol cis (*l*).

On met en présence le 3-méthylcyclopentanol cis (*l*) et l'isocyanate de phényle dans le minimum d'éther de pétrole absolu. La phényluréthane se dépose peu à peu, souillée d'une petite quantité de diphénylurée. On la purifie par des cristallisations successives dans l'éther de pétrole. On obtient de belles aiguilles blanches  $F = 78^{\circ}$ .

*Dosage N* (Dumas).

Subst. = 0 gr. 2655 ; V (azote) = 14 cm<sup>3</sup> 8 ; t = 17<sup>o</sup>

Ho — f = 740 mm.

|     |   |                                                                   |      |
|-----|---|-------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                      | 6,41 |
|     |   | calculé pour C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N.... | 6,39 |

*Pouvoirs rotatoires et dispersion.*

On dissout le corps dans l'alcool absolu :

Subst. = 3 gr. 216 ; V = 100 cm<sup>3</sup> ; l = 2 dm. ; t = 21<sup>o</sup>

$$\alpha_{5893} = + 0^{\circ}06 \qquad [\alpha]_{5893} = + 0^{\circ}92$$

$$\alpha_{5780} = + 0^{\circ}08 \qquad [\alpha]_{5780} = + 1^{\circ}24$$

$$\alpha_{5461} = + 0^{\circ}16 \qquad [\alpha]_{5461} = + 2^{\circ}48$$

$$\alpha_{4358} = + 0^{\circ}30 \qquad [\alpha]_{4358} = + 4^{\circ}66$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 2,00 \qquad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,87$$

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol *cis* (l).

Cette oxydation se fait en milieu acétique au moyen de l'anhydride chromique :

2 grammes d'alcool en solution acétique sont chauffés au bain-marie ; on ajoute par petites portions 2 grammes d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau et additionnés d'acide acétique.

Après neutralisation et extraction à l'éther on obtient 1 gramme de résidu donnant une semicarbazone  $F = 185^{\circ}$  ; c'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (d) et, par suite, l'alcool qui a été oxydé est bien un 3-méthylcyclopentanol.

## II. — HYDROGÉNATION DE LA 3-MÉTHYLCYCLOPENTANONE (d)

PAR LE SODIUM ET L'ÉTHER AQUEUX.

### 1) *Hydrogénation.*

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit :

|                                  |                      |
|----------------------------------|----------------------|
| 3-méthylcyclopentanone (d) ..... | 50 gr.               |
| Ether .....                      | 1000 cm <sup>3</sup> |
| Bicarbonate de sodium .....      | 300 gr.              |
| en solution dans un litre d'eau. |                      |

On ajoute peu à peu 70 grammes de sodium.

On extrait à l'éther, lave au bisulfite, au bicarbonate, on chasse l'éther. Le résidu est distillé avec une colonne. On a 35 grammes d'un produit qui présente les constantes suivantes :

$$Eb_{16} = 61^{\circ}$$

$$D_{22}^{22} = 0,91117$$

$$n_{5893}^{22} = 1,4454$$

$$[\alpha]_{5893}^{22} = -2^{\circ}12$$

D'après son pouvoir rotatoire (Zélinisky donnait  $[\alpha]_{5893} = -4089$ ), ce produit doit être souillé de quelques traces de cétone dont le pouvoir rotatoire élevé et de signe contraire à celui de l'alcool diminue apparemment l'activité optique de ce dernier.

Comme pour le produit de l'hydrogénation au platine, nous allons essayer de préparer un dérivé cristallisé qui nous permettra de purifier et de caractériser l'alcool obtenu.

### Acétate du 3-méthylcyclopentanol cis (l).

Ce dérivé est préparé d'une manière simple et avec un excellent rendement par action de l'anhydride acétique sur le 3-méthylcyclopentanol cis (l).

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux 7 grammes de l'alcool à estérifier et 18 grammes d'anhydride acétique. On chauffe pendant deux heures au bain d'huile à 140-150°, neutralise ensuite au bicarbonate de sodium, extrait à l'éther et on distille. On recueille 8 gr. 5 d'acétate  $E_{b18} = 6105$ , ce qui constitue un rendement de 86 %.

C'est un liquide limpide à forte odeur d'acétate d'amyle ; ses constantes physiques sont les suivantes :

$$D_{18,5}^{18,5} = 0,9476 \quad D_4^{18,5} = 0,9466$$

$$n_{5893}^{18,5} = 1,42695$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Réfraction} & \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée .....} \end{array} \right. & 38,51 \\ \text{moléculaire} & \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée pour } C_8H_{14}O_2 \dots \end{array} \right. & 38,62 \end{array}$$

### Pouvoirs rotatoires et dispersion.

$$l = 0,5 \text{ dm.}$$

$$t = 19^\circ.$$

$$\alpha_{5893} = -0^020 \quad [\alpha]_{5893} = -0^042$$

$$\alpha_{5780} = -0^023 \quad [\alpha]_{5780} = -0^049$$

$$\alpha_{5461} = -0^028 \quad [\alpha]_{5461} = -0^059$$

$$\alpha_{4358} = -0^071 \quad [\alpha]_{4358} = -1^049$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,21 \qquad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 2,5$$

Viscosité  $\eta_{20} = 1,084$  centipoises.

Tension superficielle  $\gamma_{20} = 31,3$  dynes/cm.

|          |   |                                   |     |
|----------|---|-----------------------------------|-----|
| Parachor | { | trouvé .....                      | 354 |
|          |   | calculé pour $C_8H_{14}O_2$ ..... | 349 |

## 2) Séparation et caractérisation du corps obtenu.

### a) Phtalate acide du 3-méthylcyclopentanol (I) du sodium.

On le prépare selon la méthode indiquée pour le phtalate de l'alcool du platine. On obtient également un produit huileux très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique aqueux, peu soluble dans le benzène, la ligroïne, l'éther de pétrole.

Après un an ce corps n'a pas cristallisé. On le saponifie dans un appareil à entraînement à la vapeur d'eau en présence de deux fois la quantité calculée de soude normale et on extrait à l'éther ; à partir de 66 grammes de phtalate acide on obtient 23 grammes d'alcool  $Eb_{18} = 66^\circ$ , ce qui constitue un rendement de 87 %.

### b) Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (I) du sodium.

Une préparation identique à celle que nous avons déjà vue fournit un produit brut  $F = 39-40^\circ$ . Après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique et lavage à l'éther de pétrole, on a de petits cristaux blancs  $F = 41^\circ$ , dans la proportion de 90 % ; il reste très peu de produits huileux impurifiables.

L'hydrogénation au sodium a donc donné, à peu de chose près, un seul alcool.

C'est vraisemblablement l'isomère trans. En effet :

1) L'hydrogénation au sodium donne généralement une majeure partie de dérivé trans.

2) La vitesse de saponification de son paranitrobenzoate est, dans les mêmes conditions, nettement supérieure à celle du même dérivé de l'alcool isomère.

(3) Sa viscosité est plus grande que celle de son isomère (1).

*Dosage N* (Dumas) sur le paranitrobenzoate F = 41°.

Subst. = 0 gr. 3115 ; V (azote) = 15 cm<sup>3</sup> 3 ; t = 20°5.

Ho — f = 744 mm. 5

|     |   |                                                                     |      |
|-----|---|---------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                        | 5,59 |
|     |   | calculé pour C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N ..... | 5,62 |

*Pouvoirs rotatoires et dispersion* du paranitrobenzoate F = 41° :

On dissout le corps dans l'alcool méthylique.

Subst. = 3 gr. 07 ; V = 100 cm<sup>3</sup> ; l = 0,5 dm. ; t = 21°.

|                                 |                                   |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| $\alpha_{5893} = + 0^{\circ}10$ | $[\alpha]_{5893} = + 0^{\circ}65$ |
| $\alpha_{5780} = + 0^{\circ}12$ | $[\alpha]_{5780} = + 0^{\circ}78$ |
| $\alpha_{5461} = + 0^{\circ}19$ | $[\alpha]_{5461} = + 1^{\circ}23$ |
| $\alpha_{4358} = + 0^{\circ}35$ | $[\alpha]_{4358} = + 2^{\circ}28$ |

d'où les rapports de dispersion :

|                                                  |                                                  |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,57$ | $\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,85$ |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|

Saponification du paranitrobenzoate F = 41°.

On retire, avec un rendement de 85 %, un corps Eb<sub>15</sub> = 62-62°5 qui est le 3-méthylcyclopentanol trans (1).

---

(1) Les résultats seront indiqués plus loin.

3) 3-méthylcyclopentanol *trans* (l).

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable identique à celle de l'isomère *cis*. Il présente les constantes suivantes :

$$E_{b_{15}} = 62^{\circ}5$$

$$D_{28}^{28} = 0,9137 \qquad D_4^{28} = 0,9128$$

$$n_{5893}^{28} = 1,44504$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Réfraction} & \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée .....} \end{array} \right. & 29,15 \\ \text{moléculaire} & \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée pour } C_6H_{12}O \dots \end{array} \right. & 29,13 \end{array}$$

*Pouvoirs rotatoires et dispersion :*

$$l = 0,5 \text{ dm.} \qquad t = 28^{\circ}.$$

$$\alpha_{5893} = -2^{\circ}97 \qquad [\alpha]_{5893} = -6^{\circ}50$$

$$\alpha_{5780} = -3^{\circ}10 \qquad [\alpha]_{5780} = -6^{\circ}78$$

$$\alpha_{5461} = -3^{\circ}45 \qquad [\alpha]_{5461} = -7^{\circ}55$$

$$\alpha_{4358} = -6^{\circ}20 \qquad [\alpha]_{4358} = -13^{\circ}57$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,11 \qquad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,79$$

*Viscosité*  $\eta_{28} = 6,699$  centipoises.

*Tension superficielle*  $\gamma_{28} = 42,77$  dynes/cm.

$$\text{Parachor} \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvé .....} \\ \text{calculé pour } C_6H_{12}O \dots \end{array} \right. \begin{array}{l} 280 \\ 262,5 \end{array}$$

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol trans (*l*).

On l'obtient sous la forme d'aiguilles blanches  $F = 82^{\circ}$  après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole où elle est beaucoup moins soluble que la phényluréthane de l'alcool cis.

*Dosage N*. (Dumas).

Subst. = 0 gr. 2875 ; V (azote) = 16 cm<sup>3</sup> ; t = 19°.

Ho — f = 738 mm. 8

|     |   |                                                                     |      |
|-----|---|---------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                        | 6,40 |
|     |   | calculé pour C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N ..... | 6,39 |

*Pouvoirs rotatoires et dispersion.*

On dissout le corps dans l'alcool absolu.

Subst. = 3 gr. 216 ; V = 100 cm<sup>3</sup> ; l = 2 dm. ; t = 21°.

|                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| $\alpha_{5833} = + 0^{\circ}04$  | $[\alpha]_{5893} = + 0^{\circ}62$ |
| $\alpha_{5780} = + 0^{\circ}06$  | $[\alpha]_{5780} = + 0^{\circ}93$ |
| $\alpha_{5461}' = + 0^{\circ}10$ | $[\alpha]_{5461} = + 1^{\circ}55$ |
| $\alpha_{4358} = + 0^{\circ}16$  | $[\alpha]_{4358} = + 2^{\circ}48$ |

d'où les rapports de dispersion :

|                                                  |                                                  |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,66$ | $\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,60$ |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol trans (*l*).

Cette oxydation a été réalisée, sur 2 grammes d'alcool régénéré du paranitrobenzoate  $F = 41^{\circ}$ , par une solution acétique d'acide chromique.

Après neutralisation et extraction à l'éther on a un résidu donnant une semicarbazone fusible à 185°. C'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (*d*).

Acétate du 3-méthylcyclopentanol trans (l).

On le prépare comme l'acétate de l'alcool cis et on obtient, avec un rendement de 90 %, un produit Eb<sub>15</sub> = 63°. C'est un liquide limpide présentant la même odeur d'acétate d'amyle que son isomère.

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$D_{20,5}^{20,5} = 0,949 \quad D_4^{20,5} = 0,9480$$

$$n_{5893}^{20,5} = 1,42795$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Réfraction} & \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée .....} \end{array} \right. & 38,63 \\ \text{moléculaire} & \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée pour } C_8H_{14}O_2 \dots \end{array} \right. & 38,62 \end{array}$$

*Pouvoirs rotatoires et dispersion :*

$$l = 0,5 \text{ dm.} \quad t = 20^\circ$$

$$\alpha_{5893} = -0^\circ 45 \quad [\alpha]_{5893} = -0^\circ 95$$

$$\alpha_{5780} = -0^\circ 50 \quad [\alpha]_{5780} = -1^\circ 05$$

$$\alpha_{5461} = -0^\circ 58 \quad [\alpha]_{5461} = -1^\circ 22$$

$$\alpha_{4358} = -1^\circ 19 \quad [\alpha]_{4358} = -2^\circ 50$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,16 \quad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 2,04$$

*Viscosité*  $\eta_{20} = 1,257$  centipoises.

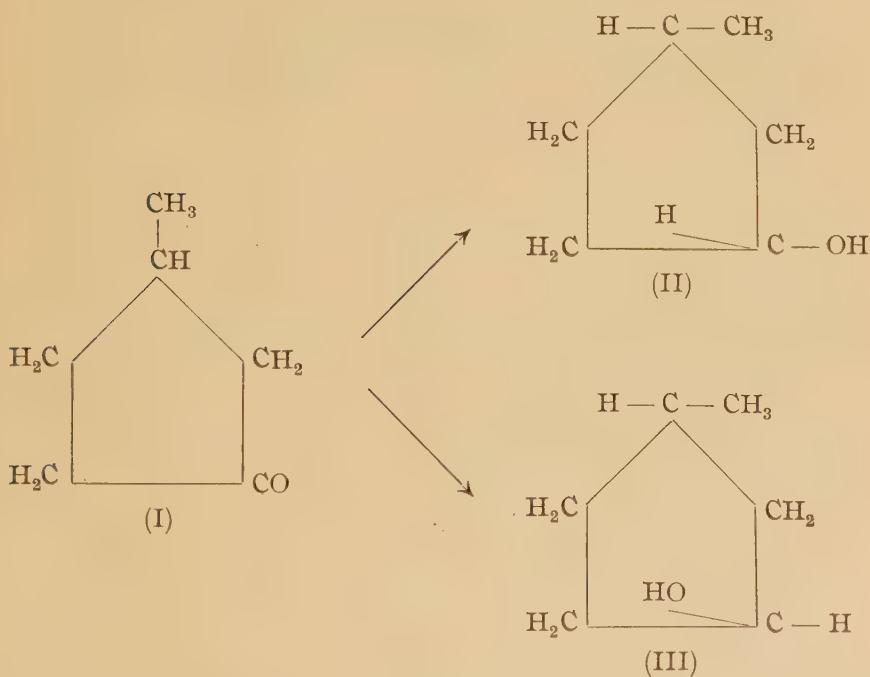
*Tension superficielle*  $\gamma_{20} = 30,7$  dynes/cm.

$$\text{Parachor} \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvé .....} \\ \text{calculé pour } C_8H_{14}O_2 \dots \end{array} \right. \begin{array}{l} 349 \\ 349 \end{array}$$

## CHAPITRE III

### 3-MÉTHYLCYCLOPENTANOLS CIS (*d+l*) ET TRANS (*d+l*).

Comme son isomère actif, la 3-méthylcyclopentanone (*d + l*) (I) doit donner par hydrogénation un alcool pouvant exister sous deux formes stéréoisomères cis (II) et trans (III).



Après avoir étudié la 3-méthylcyclopentanone ( $d + l$ ), nous montrerons comment nous avons obtenu et identifié les 3-méthylcyclopentanolis *cis* ( $d + l$ ) et *trans* ( $d + l$ ).

La technique suivie étant, en général, la même que pour les isomères actifs, on pourra se reporter pour les détails aux paragraphes correspondants du chapitre II.

### A) 3-Méthylcyclopentanone ( $d + l$ ).

On la prépare à partir de l'acide  $\beta$ -méthyladipique ( $d + l$ ).

#### I. ACIDE $\beta$ -MÉTHYLADIPIQUE ( $d + l$ ).

Le 4-méthylcyclohexanol,  $E_{b_{760}} = 172^\circ$ , préparé dans l'industrie par hydrogénation catalytique du paracrésol suivant la méthode de Sabatier et Senderens, est transformé en acide  $\beta$ -méthyladipique selon la technique de Juéry (1), reprise par Vogel (2) :

500 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,42 sont portés à l'ébullition dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant ascendant. Quand l'acide bout vigoureusement, on introduit 200 grammes de 4-méthylcyclohexanol à la vitesse d'une goutte par seconde ; l'oxydation est achevée par une ébullition de quelques minutes, jusqu'à cessation d'émission de vapeurs nitreuses. Le produit est dilué de moitié par une solution saturée de sulfate d'ammonium et extrait à l'éther ; Vogel purifiait cet acide par distillation dans le vide et cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne. Il obtenait ainsi un corps  $F = 96-97^\circ$ .

Nous avons modifié la technique de la manière suivante : le composé brut est essoré et lavé plusieurs fois à l'éther de

---

(1) JUÉRY. — *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1915, t. 47, p. 172.

(2) VOGEL. — *J. Chem. Soc.*, 1931, t. 1, p. 907.

pétrole dans lequel l'acide  $\beta$ -méthyladipique ( $d + l$ ) est très peu soluble. On arrive ainsi directement à l'acide F = 97°.

Le rendement s'élève à 35 %. En ajoutant à l'acide nitrique une petite quantité d'acide vanadique (I), on arrive à 40 %. Nous avons utilisé comme catalyseur un mélange d'acide vanadique et d'acide titanique ; le rendement est alors nettement meilleur : 53 %, et, par voie de conséquence, l'acide  $\beta$ -méthyladipique ( $d + l$ ), moins souillé de produits non oxydés, est plus facile à purifier.

## 2. CYCLISATION DE L'ACIDE $\beta$ -MÉTHYLADIPIQUE ( $d + l$ ).

Le rendement en 3-méthylcyclopentanone ( $d + l$ ) à partir de sels métalliques de l'acide  $\beta$ -méthyladipique ( $d + l$ ) préparés à l'avance est assez faible (40 à 50 %). Nous avons utilisé la méthode de Boedtker, déjà indiquée à propos de l'acide  $\beta$ -méthyladipique ( $d$ ), qui consiste à chauffer l'acide en présence de 5 % de carbonate de baryum. Le rendement en cétone est de 75 % environ.

## 3. 3-MÉTHYLCYCLOPENTANONE ( $d + l$ ).

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable, quand elle est préparée depuis peu de temps. Elle présente les propriétés suivantes :

$$E_{b_{760}} = 142^{\circ}.$$

$$D_{23}^{23} = 0,9101 \quad D_4^{28} = 0,9093$$

$$n_{5893} = 1,43047$$

---

(1) COLONGE. — *Thèse d'ingénieur-docteur*, Lyon, 1934.

|             |   |                                 |       |
|-------------|---|---------------------------------|-------|
| Réfraction  | { | trouvée .....                   | 27,84 |
| moléculaire |   | calculée pour $C_6H_{10}O$ .... | 27,86 |

Viscosité  $\eta_{28} = 1,140$  centipoises.

Tension superficielle  $\gamma_{28} = 45,45$  dynes/cm.

|          |   |                              |       |
|----------|---|------------------------------|-------|
| Parachor | { | trouvé .....                 | 279,5 |
|          |   | calculé pour $C_6H_{10}O$ .. | 275   |

Semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*).

La semicarbazone de cette cétone, après purification dans l'alcool absolu, fond à 185°, comme la semicarbazone de la cétone préparée par Wallach.

**B) Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*).**

MM. Godchot et Taboury (1) ont hydrogéné la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) en présence de nickel réduit. Ils ont obtenu un alcool :

$$Eb_{760} = 148-149^{\circ}$$

$$D_{16}^{16} = 0,9158$$

$$n_{D893}^{16} = 1,4487$$

Sa phényluréthane fond à 82°.

Comme pour son isomère actif, nous avons pratiqué l'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) d'une part au sodium en milieu éthéro-aqueux, d'autre part en présence de platine catalytique.

---

(1) GODCHOT et TABOURY. — *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1913, t. 13, p. 592.

I. — HYDROGÉNATION EN PRÉSENCE DE PLATINE CATALYTIQUE.

1) *Hydrogénation.*

Cette opération est menée en tous points de la même manière que l'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d*) et elle donne, avec un rendement de 50 %, un produit  $Eb_{20} = 67^{\circ}$ . Nous ignorons si nous avons affaire à un seul alcool, *cis* ou *trans*, ou à un mélange des deux isomères ; aussi allons-nous préparer et étudier un dérivé cristallisé.

2) *Séparation et caractérisation du corps obtenu.*

La préparation des phtalates ne nous ayant conduit, dans le cas des alcools actifs, qu'à des produits huileux, nous essayons directement d'obtenir l'ester paranitrobenzoïque.

Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (*d* + *l*) du platine.

En présence de chlorure de paranitrobenzoyle et de pyridine, on obtient un sel qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique ; de nombreuses cristallisations ne font apparaître qu'un seul produit, bien cristallisé, qui fond à  $71^{\circ}$ .

Dosage N (Dumas) :

Subst. = 0 gr. 3500 ; V (azote) = 18 cm<sup>3</sup> 3 ; t = 18°.

Ho — f = 740 mm. 6

|     |   |               |      |
|-----|---|---------------|------|
| N % | { | trouvé .....  | 5,98 |
|     |   | calculé ..... | 5,62 |

L'hydrogénation au platine de la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) donne donc uniquement un des alcools stéréoisomères. Cet alcool est vraisemblablement l'isomère *cis*, étant donné d'une part son mode d'obtention : l'hydrogénation au platine en mi-

lieu acide, d'autre part la vitesse de saponification de son par-nitrobenzoate, nettement plus faible que celle du même dérivé de l'alcool isomère, enfin sa viscosité inférieure à celle de l'autre 3-méthylcyclopentanol ( $d + l$ ).

3) 3-méthylcyclopentanol *cis* ( $d + l$ ).

Cet alcool est obtenu à l'état pur par saponification du par-nitrobenzoate  $F = 71^{\circ}$ . C'est un liquide incolore, possédant une odeur agréable, dont les propriétés physiques sont les suivantes :

$$Eb_{23} = 65^{\circ}$$

$$D_{28}^{28} = 0,9129 \quad D_4^{28} = 0,9092$$

$$n_{5893}^{28} = 1,44374$$

$$\begin{array}{l} \text{Réfraction} \\ \text{moléculaire} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \text{trouvée} & \dots\dots\dots 29,12 \\ \text{calculée pour } C_6H_{12}O & \dots 29,13 \end{array} \right.$$

$$\text{Viscosité } \eta_{28} = 5,876 \text{ centipoises.}$$

$$\text{Tension superficielle } \gamma_{28} = 42,77 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor} \left\{ \begin{array}{ll} \text{trouvé} & \dots\dots\dots 280 \\ \text{calculé pour } C_6H_{12}O & \dots 262,5 \end{array} \right.$$

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol *cis* ( $d + l$ ).

On la purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole et on obtient des aiguilles blanches  $F = 80^{\circ}$ .

Dosage N (Dumas).

$$\begin{array}{l} \text{Subst.} = 0 \text{ gr. } 2580 ; V \text{ (azote)} = 14 \text{ cm}^3 4 ; t = 17^{\circ}. \\ \text{Ho} - f = 744 \text{ mm.} \end{array}$$

$$\text{N \%} \left\{ \begin{array}{ll} \text{trouvé} & \dots\dots\dots 6,44 \\ \text{calculé pour } C_{13}H_{17}O_2N & \dots\dots 6,39 \end{array} \right.$$

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol cis ( $d + l$ ).

L'oxydation en milieu acétique par l'acide chromique du 3-méthylcyclopentanol ( $d + l$ ), régénéré du paranitrobenzoate  $F = 71^{\circ}$ , a donné un produit qui se combine au chlorhydrate de semicarbazide en formant une semicarbazone fusible à  $185^{\circ}$  : c'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone ( $d + l$ ).

## II. — HYDROGÉNATION DE LA 3-MÉTHYLCYCLOPENTANONE ( $d + l$ )

PAR LE SODIUM ET L'ÉTHER AQUEUX.

### 1) *Hydrogénation.*

Cette opération, conduite en tous points comme l'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone ( $d$ ), donne, avec un rendement de 80 %, un produit  $Eb_{20} = 67^{\circ}$ . Nous allons l'étudier pour voir si c'est un corps pur ou un mélange des deux isomères cis et trans prévus par la théorie.

### 2) *Séparation et caractérisation du corps obtenu.*

Comme précédemment, nous faisons agir sur le produit  $Eb_{20} = 67^{\circ}$  le chlorure de paranitrobenzoyle en présence de pyridine et nous constatons, après de multiples cristallisations dans l'alcool méthylique du sel obtenu, qu'il est formé de deux corps en quantités à peu près égales, l'un fondant à  $71^{\circ}$ , l'autre à  $44^{\circ}$ .

*Dosage N* (Dumas) sur le produit  $F = 71^{\circ}$ .

Subst. = 0 gr. 3215 ; V (azote) = 16  $cm^3$  ; t =  $21^{\circ}$ .

Ho — f = 745 mm. 6

|     |   |                                       |      |
|-----|---|---------------------------------------|------|
| N % | } | trouvé .....                          | 5,69 |
|     |   | calculé pour $C_{13}H_{15}O_4N$ ..... | 5,62 |

Dosage N (Dumas) sur le produit  $F = 44^{\circ}$ .

Subst. = 0 gr. 3120 ; V (azote) = 15 cm<sup>3</sup> 4 ; t = 21<sup>o</sup>.

Ho — f = 745 mm.

|     |   |                                       |      |
|-----|---|---------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                          | 5,64 |
|     |   | calculé pour $C_{13}H_{15}O_4N$ ..... | 5,62 |

Nous avons donc affaire aux paranitrobenzoates des deux 3-méthylcyclopentanol (*d* + *l*) stéréoisomères.

Le paranitrobenzoate  $F = 71^{\circ}$  est le même que celui préparé à partir de l'alcool *cis* déjà obtenu par hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) en présence de platine : en effet, les deux sels fondent à la même température, leur mélange également, et les alcools qu'ils donnent par saponification ont la même phényluréthane  $F = 80^{\circ}$ . Le paranitrobenzoate  $F = 71^{\circ}$  dérive donc du 3-méthylcyclopentanol *cis* (*d* + *l*) étudié plus haut.

Le paranitrobenzoate  $F = 44^{\circ}$  correspond par suite au 3-méthylcyclopentanol *trans* (*d* + *l*) et va nous permettre, par saponification, d'obtenir cet alcool à l'état pur.

### 3) 3-méthylcyclopentanol *trans* (*d* + *l*).

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable identique à celle du *cis*, qui possède les constantes suivantes :

$$E_{b_{24}} = 70^{\circ}$$

$$D_{28}^{28} = 0,9139 \quad D_4^{28} = 0,9102$$

$$n_{5893}^{28} = 1,44464$$

|            |   |                                 |       |
|------------|---|---------------------------------|-------|
| Réfraction | { | trouvée .....                   | 29,10 |
|            |   | calculée pour $C_6H_{12}O$ .... | 29,13 |

Viscosité  $\eta_{28} = 6,373$  centipoises.

Tension superficielle  $\gamma_{28} = 42,7$  dynes/cm.

|          |   |                              |       |
|----------|---|------------------------------|-------|
| Parachor | { | trouvé .....                 | 280   |
|          |   | calculé pour $C_6H_{12}O$ .. | 262,5 |

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol trans (*d* + *l*).

On la purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole, où elle est moins soluble que la phényluréthane du cis. On obtient des aiguilles blanches  $F = 78^{\circ}$ .

*Dosage N* (Dumas).

Subst. = 0 gr. 3375 ; V (azote) = 18 cm<sup>3</sup> 6 ; t = 18°

Ho — f = 746 mm.

|     |   |                                                                     |      |
|-----|---|---------------------------------------------------------------------|------|
| N % | } | trouvé .....                                                        | 6,38 |
|     |   | calculé pour C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N ..... | 6,39 |

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol trans (*d* + *l*).

Cette oxydation a été effectuée par l'acide chromique en milieu acétique sur 2 grammes de produit régénéré du para-nitrobenzoate  $F = 44^{\circ}$ . Après traitement convenable on obtient une cétone dont la semicarbazone fond à 185° : c'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*).

---

## CHAPITRE IV

### ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE COMPARÉE DES COMPOSÉS OBTENUS.

Ce chapitre comprendra l'étude des vitesses de saponification des paranitrobenzoates des quatre 3-méthylcyclopentanolis obtenus, le rappel, sous forme de tableau, des constantes des composés décrits dans les chapitres précédents, les conclusions qu'on peut en retirer.

Les spectres Raman seront groupés avec ceux des corps qui seront préparés ultérieurement dans une partie qui terminera notre travail.

#### I. — Etude des vitesses de saponification des paranitrobenzoates des 3-méthylcyclopentanolis *cis* et *trans*, (*l*) et (*d* + *l*).

En vue de déterminer la structure des alcools préparés, nous avons comparé, dans les mêmes conditions expérimentales, les vitesses de saponification des paranitrobenzoates correspondants.

Afin d'opérer en milieu homogène nous avons dû réaliser cette saponification avec de la soude alcoolique, les esters considérés étant très difficilement solubles dans les lessives alcalines.

A 1/500 de molécule (0 gr. 498) de paranitrobenzoate, on ajoute 100 cm<sup>3</sup> de soude alcoolique N/50, c'est-à-dire la quantité équivalente, et on porte dans un thermostat. A divers intervalles de temps on prélève 10 cm<sup>3</sup> de solution que l'on dose par l'acide sulfurique N/50 en présence de phénolphtaléine.

La réaction de saponification :



étant du deuxième ordre, la constante de vitesse de réaction est calculée d'après l'équation :

$$k = \frac{1}{\theta} \frac{x}{a(a-x)}$$

où a = concentration moléculaire des corps mis en réaction,

x = » » » des corps n'ayant pas encore réagi.

$\theta$  = temps en minutes.

a étant constant, on peut poser  $K = ak$ , d'où l'équation simplifiée :

$$K = \frac{1}{\theta} \frac{x}{a-x}$$

D'autre part, a sera proportionnel à  $V_0$ , le nombre de cm<sup>3</sup> d'acide titré nécessaires pour neutraliser 10 cm<sup>3</sup> de solution au temps zéro, x sera proportionnel à  $(V_0 - V)$ , V étant le nombre de cm<sup>3</sup> d'acide titré utilisés pour neutraliser 10 cm<sup>3</sup> de solution au temps  $\theta$ .

Il vient donc :

$$K = \frac{1}{\theta} \frac{(V_0 - V)}{V}$$

Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-après.

SAPONIFICATION DU PARANITROBENZOATE  
DU 3-MÉTHYLCYCLOPENTANOL TRANS (*l*) F = 41°  
à t = 21°

| <i>t</i> minutes | Cm <sup>3</sup><br>acide N/50 | (Vo—V) | $\frac{(Vo—V)}{V}$ | $K = \frac{1}{t} \frac{Vo—V}{V}$ |
|------------------|-------------------------------|--------|--------------------|----------------------------------|
| 0                | 9,9                           |        |                    |                                  |
| 10               | 8,6                           | 1,3    | 0,1511             | (0,0151)                         |
| 17               | 7,4                           | 2,5    | 0,3378             | 0,0195                           |
| 26               | 6,5                           | 3,4    | 0,5230             | 0,0201                           |
| 51               | 4,9                           | 5      | 1,020              | 0,0199                           |
| 85               | 3,7                           | 6,2    | 1,675              | 0,0196                           |
| 103              | 3,3                           | 6,6    | 2,000              | 0,0194                           |
| 202              | 2,0                           | 7,9    | 3,950              | 0,0196                           |
| 261              | 1,6                           | 8,3    | 5,187              | 0,0198                           |

Moyenne K trans (*l*) = 0,0197

SAPONIFICATION DU PARANITROBENZOATE  
DU 3-MÉTHYLCYCLOPENTANOL CIS (*l*) F = 37°  
à t = 21°

| <i>t</i> minutes | Cm <sup>3</sup><br>acide N/50 | (Vo—V) | $\frac{Vo—V}{V}$ | $K = \frac{1}{t} \frac{Vo—V}{V}$ |
|------------------|-------------------------------|--------|------------------|----------------------------------|
| 0                | 9,8                           |        |                  |                                  |
| 10               | 8,9                           | 0,9    | 0,1011           | (0,0101)                         |
| 25               | 7,3                           | 2,5    | 0,342            | 0,0136                           |
| 34               | 6,6                           | 3,2    | 0,4848           | 0,0139                           |
| 50               | 5,9                           | 3,9    | 0,6610           | 0,0133                           |
| 75               | 4,8                           | 5      | 1,042            | 0,0139                           |
| 100              | 4,1                           | 5,7    | 1,390            | 0,0139                           |
| 172              | 2,9                           | 6,9    | 2,379            | 0,0138                           |
| 213              | 2,5                           | 7,3    | 2,920            | 0,0137                           |

Moyenne K cis (*l*) = 0,0137

Rapport des vitesses :  $\frac{K \text{ trans } (l)}{K \text{ cis } (l)} = \frac{0,0197}{0,0137} = 1,43$

SAPONIFICATION DU PARANITROBENZOATE

DU 3-MÉTHYLCYCLOPENTANOL TRANS ( $\bar{d} + l$ ) F = 44°

à t = 23°

| minutes | Cm <sup>3</sup><br>acide N/50 | (Vo—V) | $\frac{Vo-V}{V}$ | $K = \frac{1}{\theta} \frac{Vo-V}{V}$ |
|---------|-------------------------------|--------|------------------|---------------------------------------|
| 0       | 9,9                           |        |                  |                                       |
| 7       | 9,0                           | 0,9    | 0,1000           | (0,0142)                              |
| 9       | 8,4                           | 1,5    | 0,1785           | 0,0197                                |
| 20      | 7,1                           | 2,8    | 0,3943           | 0,0197                                |
| 30      | 6,2                           | 3,7    | 0,5967           | 0,0198                                |
| 54      | 4,8                           | 5,1    | 1,062            | 0,0196                                |
| 92      | 3,5                           | 6,4    | 1,828            | 0,0198                                |
| 115     | 3                             | 6,9    | 2,300            | 0,0198                                |
| 187     | 2,1                           | 7,8    | 3,714            | 0,0198                                |

Moyenne K trans = 0,0197

SAPONIFICATION DU PARANITROBENZOATE

DU 3-MÉTHYLCYCLOPENTANOL CIS ( $\bar{d} + l$ ) F = 71°

à t = 23°

| minutes | Cm <sup>3</sup><br>acide N/50 | (Vo—V) | $\frac{Vo-V}{V}$ | $K = \frac{1}{\theta} \frac{Vo-V}{V}$ |
|---------|-------------------------------|--------|------------------|---------------------------------------|
| 0       | 9,9                           |        |                  |                                       |
| 5       | 9,3                           | 0,6    | 0,0645           | (0,0129)                              |
| 11      | 8,6                           | 1,3    | 0,1511           | 0,0138                                |
| 22      | 7,6                           | 2,3    | 0,3026           | 0,0137                                |
| 35      | 6,7                           | 3,2    | 0,4776           | 0,0137                                |
| 55      | 5,6                           | 4,3    | 0,7678           | 0,0139                                |
| 81      | 4,7                           | 5,2    | 1,106            | 0,0136                                |
| 120     | 3,7                           | 6,2    | 1,675            | 0,0139                                |
| 193     | 2,7                           | 7,2    | 2,666            | 0,0138                                |

Moyenne K cis = 0,01378

Rapport des vitesses  $\frac{K \text{ trans}}{K \text{ cis}} = \frac{0,0197}{0,0138} = 1,42$

Ces résultats montrent que les alcools régénérés des paranitrobenzoates  $F = 37^{\circ}$  et  $F = 71^{\circ}$  sont vraisemblablement les isomères cis alors que les alcools correspondant aux paranitrobenzoates  $F = 41^{\circ}$  et  $F = 44^{\circ}$  sont les isomères trans puisque, dans le dernier cas, les constantes de vitesse de saponification sont nettement plus faibles.

Nous remarquons d'autre part que ces paranitrobenzoates se saponifient rapidement, même à la température ordinaire et en présence de solution basique très diluée. L'empêchement stérique est en effet très faible, les groupements  $(-\text{CH}_3)$  et  $(-\text{OH})$  étant le plus loin possible l'un de l'autre. Nous aurons l'occasion d'examiner ultérieurement des cas d'empêchement stérique très importants et l'étude ci-dessus nous fournira un précieux terme de comparaison.

## II. — Constantes physico-chimiques des composés étudiés.

Ces constantes sont indiquées dans le tableau pages 62 et 63.

### NOUS CONSTATONS :

Les points d'ébullition des dérivés cis sont plus faibles que ceux des dérivés trans correspondants.

Les densités des isomères cis, inférieures aux densités des isomères trans, n'obéissent pas à la règle d'Auwers. Les indices de réfraction, plus faibles pour les dérivés cis, constituent également une exception à cette règle. Ces deux faits sont constatés aussi bien dans le cas des corps actifs que des inactifs et des acétates. Ils ne peuvent donc être imputés à une mauvaise purification des produits, mais ils constituent une dérogation à la règle d'Auwers. La réfraction moléculaire, plus forte pour les trans, vérifie cette règle.

Les viscosités présentent des différences assez faibles mais suffisamment appréciables.

La tension superficielle est la même pour les isomères cis et trans, actifs et inactifs : ceci concorde avec le fait que la tension superficielle, n'étant vraisemblablement pas une propriété physique dirigée, ne doit dépendre ni de l'isomérisie cis-trans (1), ni de l'isomérisie optique.

Le pouvoir rotatoire des alcools et de leurs dérivés liquides est de signe inverse du pouvoir rotatoire de la cétone dont ils proviennent ; d'autre part leurs dérivés cristallisés mis en solution ont une rotation de même sens que celle de la cétone initiale.

Les points de fusion des dérivés cis actifs sont toujours inférieurs aux points de fusion des isomères trans correspondants.

Les composés racémiques présentent le phénomène inverse.

*En conclusion* : Les différences constatées entre les 3-méthylcyclopentanols cis et leurs isomères trans sont nettes mais faibles. Les substituants sont en effet séparés dans la molécule par le maximum de distance, leur influence réciproque devient minimum et, par suite, la variation de cette influence avec le changement de structure.

Ces différences sont dans l'ensemble plus marquées dans le cas des acétates où l'importance du groupement oxhydryle est augmentée et donc son influence sur le radical méthyle ; dans le cas des dérivés cristallisés elles deviennent telles qu'elles permettent une bonne séparation pratiquement impossible à réaliser sur les alcools eux-mêmes.

---

(1) Mlle CAUQUIL. — *Thèse de Sciences*, Montpellier, 1926, p. 107.

# Constantes physico-chimiques

|                                                      | Eb                       | D                                       | n                                          |
|------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3-méthylcyclopentanone ( <i>d</i> ).                 | Eb <sub>760</sub> = 142° | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,9092   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |
| 3-méthylcyclopentanone ( <i>d</i> + <i>l</i> ).      | Eb <sub>760</sub> = 142° | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,9093   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |
| 3-méthylcyclopentanol cis ( <i>d</i> + <i>l</i> ).   | Eb <sub>23</sub> = 65°   | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,9119   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |
| 3-méthylcyclopentanol trans ( <i>d</i> + <i>l</i> ). | Eb <sub>24</sub> = 70°   | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,9129   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |
| 3-méthylcyclopentanol cis ( <i>l</i> ).              | Eb <sub>15</sub> = 59°   | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,9119   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |
| 3-méthylcyclopentanol trans ( <i>l</i> ).            | Eb <sub>15</sub> = 62°   | D <sub>4</sub> <sup>20</sup> = 0,9128   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |
| Acétate du 3-méthylcyclopentanol cis ( <i>l</i> ).   | Eb <sub>15</sub> = 61°5  | D <sub>4</sub> <sup>18,5</sup> = 0,9466 | n <sub>D</sub> <sup>18</sup> <sub>58</sub> |
| Acétate du 3-méthylcyclopentanol trans ( <i>l</i> ). | Eb <sub>15</sub> = 63°   | D <sub>4</sub> <sup>20,5</sup> = 0,9480 | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sub>58</sub> |

## Dériv

Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol cis  
 Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol tra  
 Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol cis  
 Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol tra  
 Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol cis (*l*)  
 Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol trans  
 Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol cis (*d*)  
 Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol trans

# composés précédemment étudiés.

|         | R. M. | $\left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée} \\ \text{calculée} \end{array} \right.$ | $\eta$ centipoises   | $\gamma$ dynes / cm.   | Par. | $\left\{ \begin{array}{l} \text{trouvé} \\ \text{calculé} \end{array} \right.$ | $[\alpha]_{5893}$ |
|---------|-------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| I,4300  |       | $\left\{ \begin{array}{l} 27,86 \\ 27,86 \end{array} \right.$                    | $\eta_{28} = 1,205$  | $\gamma_{28} = 45,45$  |      | $\left\{ \begin{array}{l} 279 \\ 275 \end{array} \right.$                      | $+ 152^084$       |
| I,43047 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 27,85 \\ 27,86 \end{array} \right.$                    | $\eta_{28} = 1,1403$ | $\gamma_{28} = 45,45$  |      | $\left\{ \begin{array}{l} 279 \\ 275 \end{array} \right.$                      |                   |
| I,44374 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 29,10 \\ 29,13 \end{array} \right.$                    | $\eta_{28} = 5,8762$ | $\gamma_{28} = 42,77$  |      | $\left\{ \begin{array}{l} 280 \\ 262 \end{array} \right.$                      |                   |
| I,44464 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 29,12 \\ 29,13 \end{array} \right.$                    | $\eta_{28} = 6,3730$ | $\gamma_{28} = 42,77$  |      | $\left\{ \begin{array}{l} 280 \\ 262 \end{array} \right.$                      |                   |
| I,44414 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 29,12 \\ 29,13 \end{array} \right.$                    | $\eta_{28} = 6,2027$ | $\gamma_{28} = 42,77$  |      | $\left\{ \begin{array}{l} 280 \\ 262 \end{array} \right.$                      | $- 6^055$         |
| I,44504 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 29,15 \\ 29,13 \end{array} \right.$                    | $\eta_{28} = 6,699$  | $\gamma_{28} = 42,77$  |      | $\left\{ \begin{array}{l} 280 \\ 262 \end{array} \right.$                      | $- 6^050$         |
| I,42695 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 38,51 \\ 38,62 \end{array} \right.$                    | $\eta_{20} = 1,084$  | $\gamma_{18,5} = 31,3$ |      | $\left\{ \begin{array}{l} 354 \\ 349 \end{array} \right.$                      | $- 0^042$         |
| I,42795 |       | $\left\{ \begin{array}{l} 38,53 \\ 38,62 \end{array} \right.$                    | $\eta_{20} = 1,257$  | $\gamma_{20,5} = 30,7$ |      | $\left\{ \begin{array}{l} 349 \\ 349 \end{array} \right.$                      | $- 0^095$         |

## crystallisés

|       | I.              | Constante de vitesse<br>de saponification | $[\alpha]_{5893}$ |
|-------|-----------------|-------------------------------------------|-------------------|
|       | 37 <sup>0</sup> | 0,0138                                    | $+ 4^088$         |
|       | 41 <sup>0</sup> | 0,0197                                    | $+ 0^065$         |
| l).   | 71 <sup>0</sup> | 0,0137                                    |                   |
| + l). | 44 <sup>0</sup> | 0,0197                                    |                   |
|       | 78 <sup>0</sup> |                                           | $+ 0^092$         |
|       | 82 <sup>0</sup> |                                           | $+ 0^062$         |
|       | 80 <sup>0</sup> |                                           |                   |
| l).   | 78 <sup>0</sup> |                                           |                   |



## DEUXIÈME PARTIE

---

Camphorone et Pulégénone.

Produits d'hydrogénation et leur structure.

---



Nous avons entrepris une étude systématique de l'hydrogénation de la camphorone (I) ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone et de son isomère de position la pulégénone (II) ou 2-méthyl-5-isopropyl- $\Delta_4$ -cyclopenténone.

Ces deux corps peuvent théoriquement fixer soit une, soit deux molécules d'hydrogène pour donner divers groupes d'isomères comme il est montré ci-dessous :

1) Fixation d'une molécule d'hydrogène.

a) *Sur la fonction cétone.*

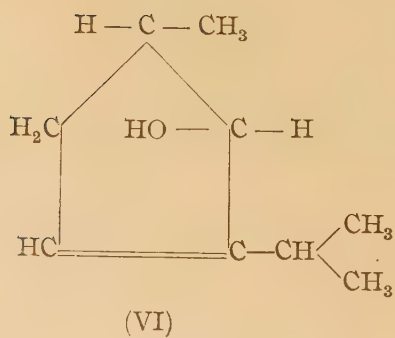
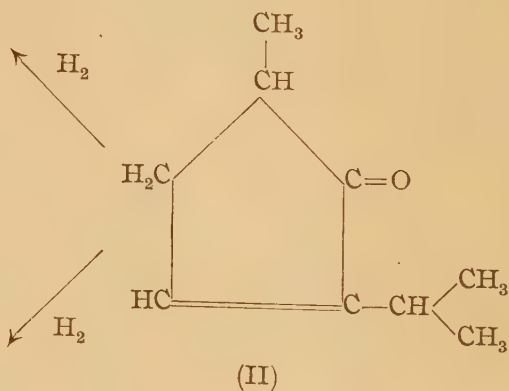
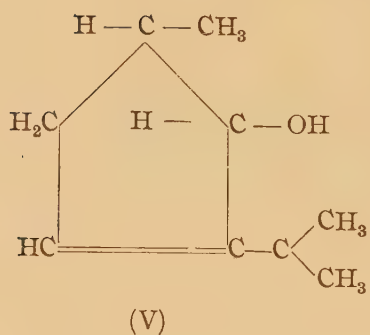
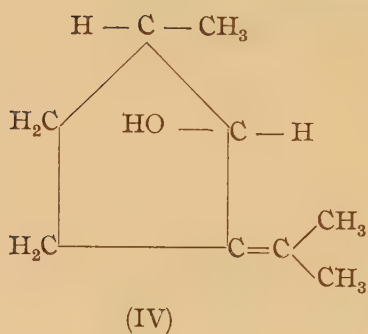
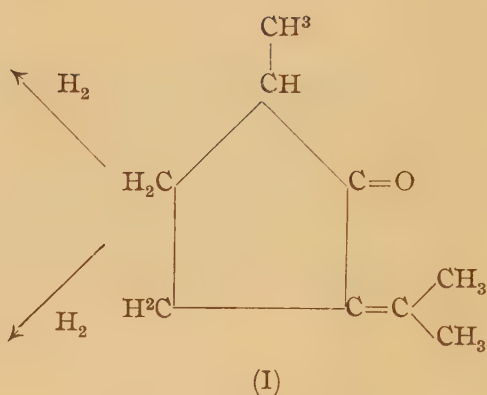
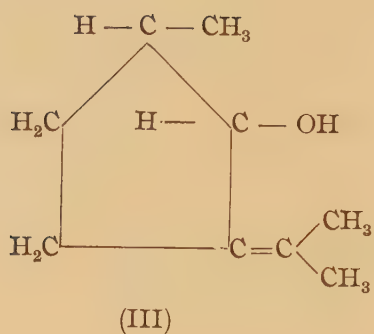
Par hydrogénation de sa fonction cétone, la camphorone peut donner deux alcools non saturés ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanols cis (III) et trans (IV) ; de même deux alcools non saturés ou 2-méthyl-5-isopropyl- $\Delta_4$ -cyclopenténols cis (V) et trans (VI) correspondent à la pulégénone.

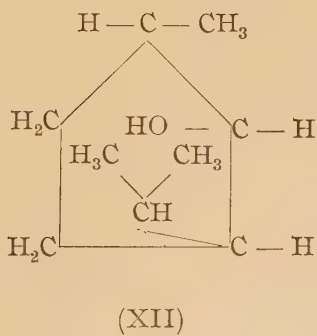
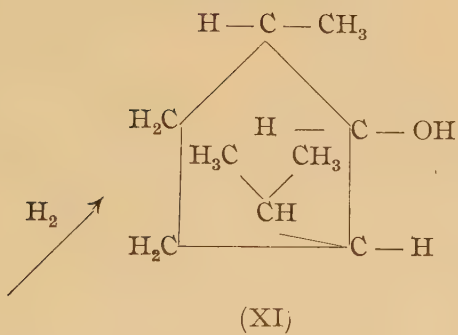
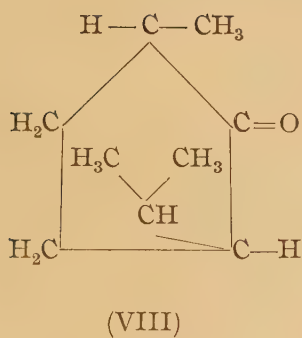
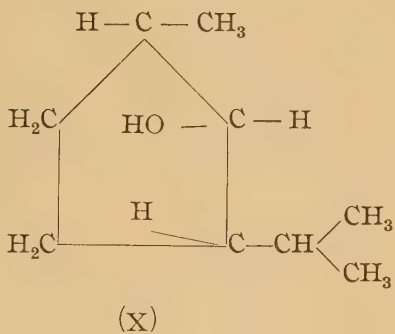
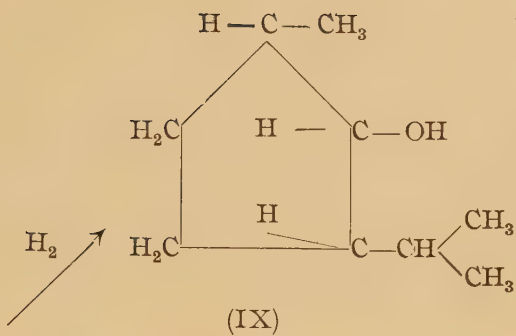
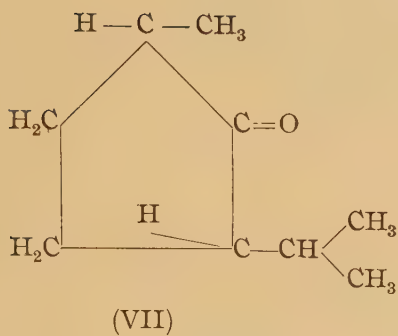
b) *Sur la double liaison.*

Si la molécule d'hydrogène se porte sur la liaison éthylnique on peut obtenir deux cétones ou 2-méthyl-5-isopropylcyclopentanones cis (VII) et trans (VIII) encore appelées dihydrocamphorones, aussi bien à partir de la camphorone que de la pulégénone.

2) Fixation de deux molécules d'hydrogène.

Par fixation de deux molécules d'hydrogène sur la camphorone ou la pulégénone, quatre alcools isomères peuvent théoriquement être préparés : ce sont les dihydrocamphorols, ou 2-méthyl-5-isopropylcyclopentanols, cis-cis (IX), cis-trans (X), trans-cis (XI), trans-trans (XII), en supposant, pour les deux derniers composés, que la position de l'oxhydrile est définie par rapport au radical méthyle.





Parmi ces dérivés ont été déjà signalés : un alcool non saturé, une dihydrocamphorone, un dihydrocamphorol.

Nous allons exposer nos résultats en décrivant les corps que nous avons obtenus, la manière dont nous les avons préparés, ainsi que les moyens qui nous ont permis de déterminer leur structure.

Notre étude sera ainsi divisée :

Chapitre I. — Camphorone et pulégénone. Obtention, étude.

Chapitre II. — Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone.

Chapitre III. — Hydrogénation des dihydrocamphorones cis et trans.

Chapitre IV. — Transposition de la dihydrocamphorone trans en son isomère cis.

Chapitre V. — Déshydratation des dihydrocamphorols obtenus, structure de la cétone correspondante.

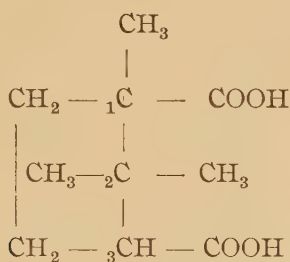
---

## CHAPITRE PREMIER

### CAMPHORONE ET PULÉGÉNONE.

#### OBTENTION, ÉTUDE.

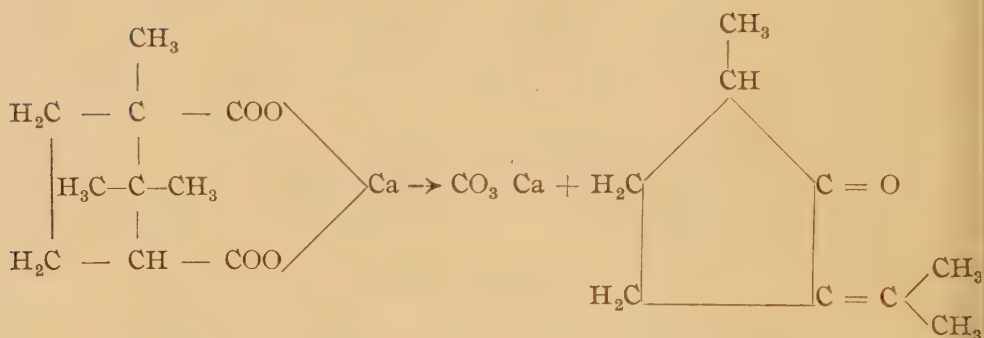
La camphorone a été généralement préparée à partir de l'acide camphorique (*d*) ou 1-2-2-triméthylcyclopentane-1-3-dicarbonique (*d*).



Ce composé est obtenu par action de l'acide nitrique sur le camphre (*d*) ; Jungfleisch (1) a donné ses propriétés physiques :  $F = 187^\circ$ ,  $[\alpha]_{5893}^{20} = + 47^\circ 76$  dans l'alcool absolu ( $c = 16$  gr. 929 pour 43 gr. 35 d'alcool),  $[\alpha]_{5893}^{20} = + 50^\circ 82$  dans l'acétone ( $c = 7$  gr. 829 pour 15 gr. 455 d'acétone).

(1) JUNGFLAISCH. — *C. R.*, 1890, t. 110, p. 791.

Gerhardt et Liès-Bodart (1) ont étudié la décomposition de son sel de calcium par la chaleur : le départ de carbonate de calcium s'effectue normalement et il est accompagné d'un réarrangement moléculaire qui conduit finalement à la camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone.



Wallach (2) a indiqué qu'on obtenait en outre de la 2-méthylcyclopentanone, en proportions variables suivant les conditions expérimentales : si l'on opère sur un camphorate de calcium soigneusement desséché il se forme très peu de cette cétone, alors qu'un sel mal desséché en fournit des quantités importantes. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrolyse de la camphorone donne de la 2-méthylcyclopentanone, comme l'ont montré Wallach et Collmann (3).

Plus tard Kijner (4) signale la formation de pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- $\Delta^4$ -cyclopenténone.

De toute manière les rendements en camphorone sont assez mauvais (44 % au maximum) ; d'autre part, aucun auteur n'indique si les composés obtenus au cours de cette décomposition sont actifs ou racémiques. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de remplacer le camphorate (d) de calcium par le cam-

(1) GERHARDT et LIÈS-BODART. — *Ann. Chem.*, 1878, t. 72, p. 293.

(2) WALLACH. — *Ann. Chem.*, 1903, t. 327, p. 125 à 157.

(3) WALLACH et COLLMANN. — *Ann. Chem.*, 1904, t. 331, p. 322.

(4) KIJNER. — *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1912, t. 44, p. 849 à 865.

phorate (*d*) de thorium ; en effet, Ruzicka et Brügger (1) ont montré qu'en général les sels de thorium des acides basiques se décomposaient à une température plus basse et donnaient de meilleurs rendements en cétone que les sels de calcium ; nous pensions ainsi améliorer le rendement et obtenir des produits doués d'une certaine activité optique.

### 1. — Préparation du Camphorate (*d*) de thorium.

L'acide camphorique est neutralisé par une solution de soude en présence de phénolphtaléine ; on ajoute ensuite une solution neutre de chlorure de thorium jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée ne précipite plus par addition de ce sel.

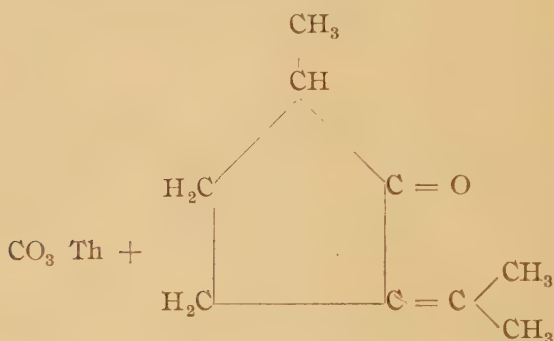
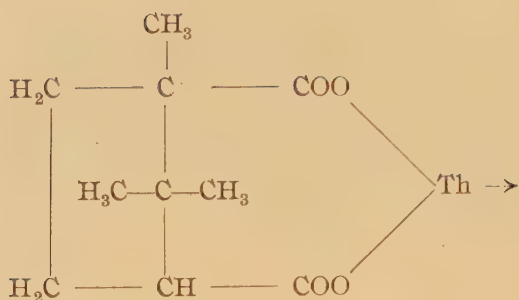
Le camphorate de thorium est essoré et lavé à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures, mis à l'étuve à 110° pendant quelques heures, pulvérisé et séché à nouveau jusqu'à poids constant.

### 2. — Décomposition du camphorate (*d*) de thorium.

On introduit 200 grammes de camphorate (*d*) de thorium dans un tube de verre pyrex (5 cm. de diamètre, 1 mètre de long) que l'on porte dans un four électrique préalablement chauffé à 250° pour éviter le plus possible la sublimation de l'anhydride camphorique, et on fait le vide. On élève la température ; la décomposition commence à 300° et se poursuit jusque vers 400°.

---

(1) RUZICKA et BRUGGER. — *Helv. Chem. Acta*, 1926, t. 9, p. 339 et 499.



Dans l'appareil condenseur on recueille un produit fortement coloré qui est traité par l'éther, lavé avec une solution de bicarbonate de sodium, séché sur le sulfate de sodium anhydre. Après distillation de l'éther il reste un liquide jaune possédant une légère activité optique  $[\alpha]_{5461}^{20} = + 0^{\circ}13$ . 2.500 grammes d'acide camphorique ont donné 1.090 grammes de ce produit, ce qui, calculé en camphorone, constitue un rendement de 63 %.

### 3. — Fractionnement du produit brut $[\alpha]_{5461}^{20} = + 0^{\circ}13$

On le distille au vide, avec une colonne à billes très sélective surmontée d'un séparateur de Vigreux, en suivant au polarimètre le pouvoir rotatoire des produits de fractionnement.

Une série de distillations donne finalement :

- 5 % de produit  $\text{Eb}_{15} = 38-40^\circ$ , inactif sur la lumière polarisée;  
17 % «        «         $\text{Eb}_{15} = 76^\circ$ ,      $[\alpha]_{\frac{20}{5461}} = + 0^\circ 73$  ;  
65 % «        «         $\text{Eb}_{15} = 85^\circ$ , inactif sur la lumière polarisée ;  
10 % environ de produits intermédiaires ou de queues de distillation non séparables.

Le corps  $\text{Eb}_{15} = 38-40^\circ$  est la 2-méthylcyclopentanone, semicarbazone  $F = 184^\circ$ , déjà mise en évidence par Wallach dans les produits de décomposition du camphorate (*d*) de calcium (1). Elle est racémique.

Le composé  $\text{Eb}_{15} = 76^\circ$  est la pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- $\Delta^4$ -cyclopenténone, semicarbazone  $F = 184^\circ$ , qui se forme également, comme l'a montré Kijner (2), à partir du sel de calcium. La pulégénone obtenue par nous présente une légère activité optique mais, étant donné le pouvoir rotatoire en général élevé des composés de cette série, on peut penser qu'elle a été à peu près entièrement racémisée.

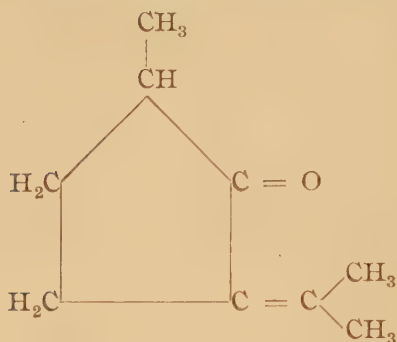
La camphorone  $\text{Eb}_{15} = 85^\circ$ , semicarbazone  $F = 197^\circ$ , est rigoureusement inactive sur la lumière polarisée. A partir de l'acide camphorique (*d*), on l'obtient ainsi avec un rendement de 41 %, analogue à celui trouvé par Wallach (1) dans la décomposition du sel de calcium. Mais cet auteur prépare un produit  $\text{Eb}_{760} = 198-203^\circ$ , incomplètement purifié ; il semble donc que le camphorate de thorium permet d'avoir un rendement légèrement meilleur en camphorone pure.

---

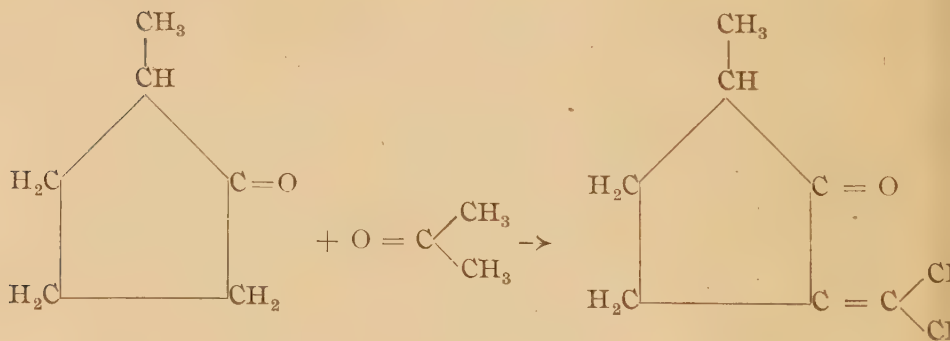
(1) WALLACH. — *Ann. Chem.*, 1903. t. 327, p. 125-157.

(2) KIJNER. — *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1912, t. 144, p. 849-865.

4. — Camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone.



La formule de la camphorone a été longuement discutée par Kœnigs et Eppens (1), Semmler (2), Kerp et Muller (3), Harries et Matfus (4)... C'est le travail de Bouveault (5) qui a établi définitivement la constitution de ce corps ; en effet, cet auteur a pu obtenir la camphorone par condensation de la 2-méthylcyclopentanone avec l'acétone, en présence d'éthylate de sodium.



(1) KœNIGS et EPPENS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 260 et 810.

(2) SEMMLER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 3513.

(3) KERP et MULLER. — *Ann. Chem.*, 1896, t. 290, p. 207.

(4) HARRIES et MATFUS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1899, t. 32, p. 1343.

(5) BOUVEAULT. — *Bull. Soc. Chim.* (3), 1900, t. 23, p. 160.

L'opération inverse a été réalisée par Wallach et Collmann, comme nous l'avons indiqué précédemment.

La camphorone, issue de la décomposition du camphorate de de thorium, est un liquide jaune d'or pouvant être obtenu incolore par une longue série de distillations dans un vide assez poussé ou plus facilement par passage à l'état de semicarbazone. Elle possède une odeur mentholée assez pénétrante ; régénérée de sa semicarbazone  $F = 197^{\circ}$ , elle présente les propriétés suivantes :

$$Eb_{15} = 85^{\circ}$$

$$D_{20}^{20} = 0,9325$$

$$D_4^{20} = 0,9308$$

$$n_{5893}^{20} = 1,48084$$

$$n_{4358}^{20} = 1,49884$$

$$\text{Dispersion spécifique } \frac{\Delta n}{D} = 193 \times 10^{-4}$$

$$\begin{array}{l} \text{Réfraction } \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée} \dots\dots\dots 42,18 \\ \text{moléculaire } \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée pour } C_9H_{14}O \dots 41,31 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\text{Viscosité } \eta_{22} = 1,831 \text{ centipoises.}$$

$$\text{Tension superficielle } \gamma_{20} = 34 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor } \left\{ \begin{array}{l} \text{trouvé} \dots\dots\dots 363 \\ \text{calculé pour } C_9H_{14}O \dots\dots 357 \end{array} \right.$$

Propriétés indiquées par divers auteurs :

|           | <i>Ebullition</i>            | <i>Densité</i>      | <i>Indice</i>            |
|-----------|------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Bouveault | $Eb_{10} = 82-83^{\circ}$    | $D_4^{20} = 0,9463$ |                          |
| Wallach   | $Eb_{760} = 199-200^{\circ}$ | $D^{20} = 0,933$    | $n_{5893}^{20} = 1,4807$ |
|           |                              | $D^{12} = 0,939$    |                          |

ACTION DE LA SEMICARBAZIDE SUR LA CAMPHORONE

Wallach et Collman (1) indiquent que l'action de la semicarbazide sur la camphorone donne naissance à un mélange de deux produits : l'un,  $F = 197^{\circ}$ , qui est la semicarbazone de la camphorone, l'autre,  $F = 134^{\circ}$ , qu'ils démontrent être l'acétate d'une base formée par addition d'une molécule de semicarbazide à cette semicarbazone.

Nous avons repris cette étude en montrant qu'on pouvait obtenir, suivant les conditions expérimentales, soit l'un soit l'autre de ces composés :

(1) *Obtention de la semicarbazone*  $F = 197^{\circ}$ .

On chauffe au reflux, en milieu alcoolique :

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| Camphorone .....                    | 4 gr. |
| Chlorhydrate de semicarbazide ..... | 4 gr. |
| Acétate de sodium cristallisé ..... | 4 gr. |

et on a soin d'ajouter une quantité de soude alcoolique N/10 suffisante pour que le milieu soit basique en présence de phénol-phtaléine.

Au bout de quatre à cinq heures on refroidit et on ajoute de l'eau qui précipite la semicarbazone,  $F = 197^{\circ}$  après cristallisation dans l'alcool absolu. Son hydrolyse en présence d'acide sulfurique étendu régénère la camphorone  $Eb_{15} = 85^{\circ}$ .

(2) *Obtention du produit*  $F = 134^{\circ}$ .

On chauffe au reflux, en milieu alcoolique, pendant 4 heures :

|                                     |                   |
|-------------------------------------|-------------------|
| Camphorone .....                    | 4 gr.             |
| Chlorhydrate de semicarbazide ..... | 8 gr.             |
| Acétate de sodium cristallisé ..... | 8 gr.             |
| Acide acétique cristallisable ..... | 1 cm <sup>3</sup> |

---

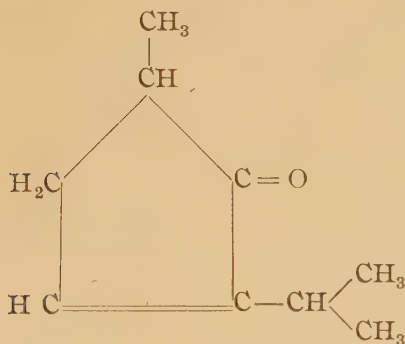
(1) WALLACH et COLLMAN. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1904, t. 331, p. 318-333.

En précipitant par l'eau on obtient uniquement, après cristallisation dans l'alcool absolu, l'acétate  $F = 134^{\circ}$  du composé d'addition donné par la semicarbazone de la camphorone et la semicarbazide.

(3) *Passage de la semicarbazone au produit*  $F = 134^{\circ}$ .

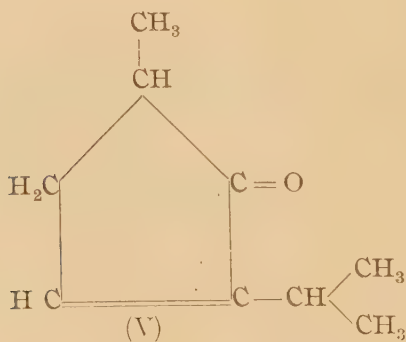
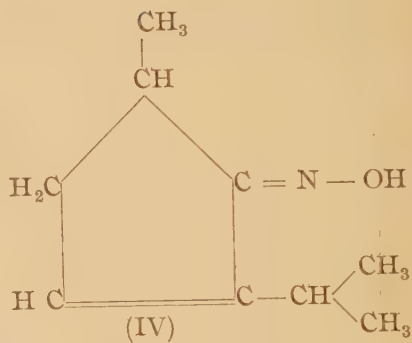
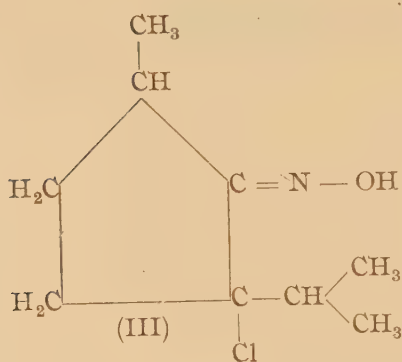
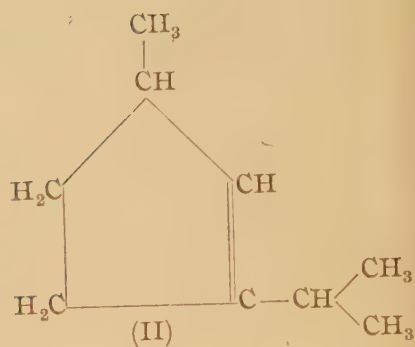
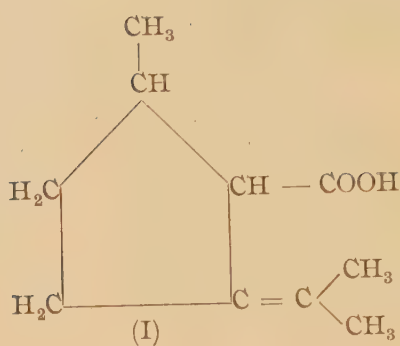
En milieu alcoolique la semicarbazone de la camphorone, additionnée d'un poids équivalent de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium ainsi que d'une petite quantité d'acide acétique, donne, après un chauffage de quelques heures, le dérivé  $F = 134^{\circ}$ .

# 5. — Pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- $\Delta_4$ -cyclopenténone.



Wallach (1), ayant préparé l'acide pulégénique (I) à partir de la pulégone naturelle, obtient, par chauffage de cet acide, le pulégène ou 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_2$ -cyclopentène (II) dont le nitrosochlorure (III), en présence de méthylate de sodium et d'alcool méthylique, se transforme en oxime (IV) d'où l'on retire la pulégénone (V).

(1) WALLACH. — *Ann. Chem.*, 1903, t. 327, p. 125-157 ; 1904, t. 331, p. 318-339.



Il établit sa constitution, montrant d'autre part que son oxydation permanganique conduit à l'acide isobutyrique.

Kijner a signalé sa présence dans la camphorone du camphorate (*d*) de calcium ; nous avons montré qu'elle constituait environ 11 % des produits de décomposition du camphorate (*d*) de thorium.

# ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE.

La pulégénone obtenue par distillation est un liquide jaune clair d'odeur nettement différente de celle de la camphorone. Régénérée de sa semicarbazone  $F = 184^{\circ}$ , elle est incolore et présente les propriétés suivantes :

$$Eb_{754} = 190-191^{\circ}$$

$$Eb_{15} = 76^{\circ}$$

$$D_{20}^{20} = 0,9146$$

$$D_4^{20} = 0,9130$$

$$n_{5893}^{20} = 1,45916$$

$$n_{658}^{20} = 1,47125$$

$$\text{Dispersion spécifique } \frac{\Delta n}{D} = 132 \times 10^{-4}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Réfraction} \\ \text{moléculaire} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{trouvée} & \dots\dots\dots 41,33 \\ \text{calculée pour } C_6H_{14}O & \dots 41,31 \end{array}$$

$$\text{Viscosité } \eta_{22} = 1,515 \text{ centipoises}$$

$$\text{Tension superficielle } \gamma_{20} = 34 \text{ dynes/cm.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Parachor} \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{trouvé} & \dots\dots\dots 363 \\ \text{calculé pour } C_6H_{14}O & \dots 357 \end{array}$$

*Pouvoirs rotatoires et dispersion :*

$$l = 1 \text{ dm.}$$

$$t = 20^{\circ}.$$

$$\alpha_{5893} = + 0^{\circ}52$$

$$[\alpha]_{5893} = + 0^{\circ}56$$

$$\alpha_{5780} = + 0^{\circ}55$$

$$[\alpha]_{5780} = + 0^{\circ}60$$

$$\alpha_{5461} = + 0^{\circ}67$$

$$[\alpha]_{5461} = + 0^{\circ}73$$

$$\alpha_{4358} = + 1^{\circ}40$$

$$[\alpha]_{4358} = + 1^{\circ}53$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,21$$

$$\frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 2,09$$

L'analyse organique élémentaire de ce composé nous a fourni les résultats suivants :

C % trouvé : 77,80, calculé pour  $C_{10}H_{14}O$  : 78,26

H %       "       10,23,       "       "       "       10,14

Semicarbazone de la pulégénone

Le chlorhydrate de semicarbazide réagit assez difficilement sur cette cétone. Nous avons chauffé en milieu alcoolique pendant quatre heures :

Pulégénone ..... 32 gr.

Chlorhydrate de semicarbazide ..... 32 gr.

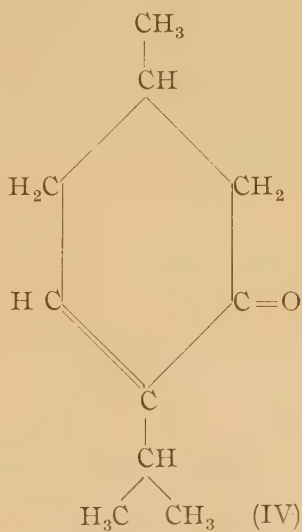
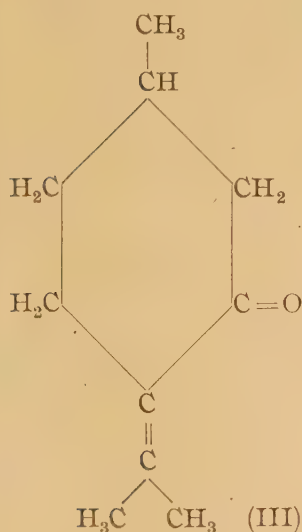
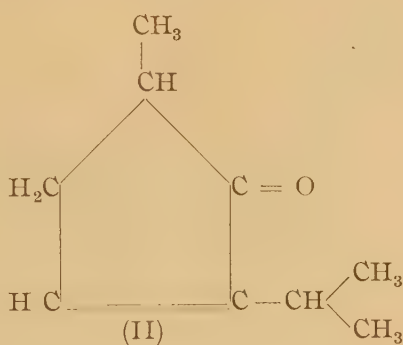
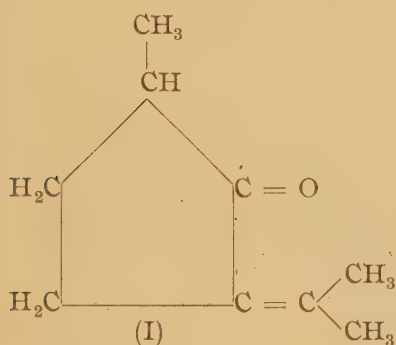
Acétate de sodium cristallisé ..... 32 gr.

La semicarbazone est précipitée par l'eau et, après cristallisation dans l'alcool absolu, elle fond à  $184^{\circ}$  ; son hydrolyse en présence d'acide sulfurique à 15 % régénère la pulégénone.

## 6. — Camphorone et Pulégénone.

### Comparaison avec leurs homologues supérieurs.

La camphorone (I) et la pulégénone (II) possèdent deux doubles liaisons conjuguées mais dans un cas la fonction éthy-lénique est nucléaire, dans l'autre cas elle est intranucléaire (I). Ce genre d'isomérisie se retrouve chez la pulégone (III) ou 3-méthyl-6-isopropylidèncyclohexanone et la menthénone (IV) ou 3-méthyl-6-isopropyl- $\Delta^5$ -cyclohexénone.



(1) Une double liaison est dite « intranucléaire » si elle réunit deux atomes de carbone du noyau ; « nucléaire » si elle est attachée à un seul atome de carbone du noyau ; « extranucléaire » lorsque les deux atomes de carbone correspondants font partie d'une chaîne latérale.

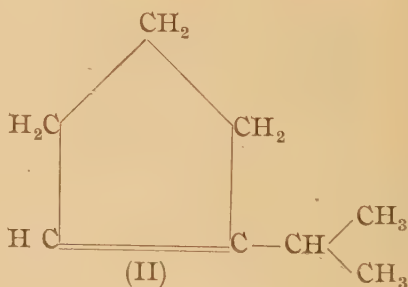
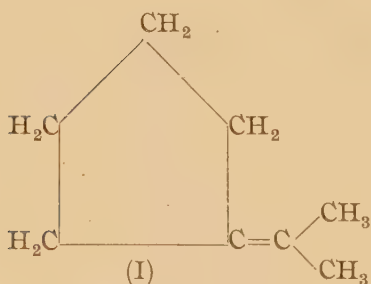
Dans le tableau ci-après nous avons indiqué les principales constantes de ces corps en donnant pour la menthénone les propriétés déterminées par Tschugajew (1).

|                  | Camphorone                  | Pulégénone                  | Pulégone                    | Menthénone                 |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Ebullition.....  | $Eb_{15} = 85^{\circ}$      | $Eb_{15} = 76^{\circ}$      | $Eb_{760} = 217^{\circ}$    | $Eb_{760} = 212^{\circ}$   |
| Densité .....    | $D_4^{20} = 0,9308$         | $D_4^{20} = 0,9130$         | $D_4^{20} = 0,9305$         | $D_4^{20} = 0,9130$        |
| Indice .....     | $n_{D,5893}^{20} = 1,48084$ | $n_{D,5893}^{20} = 1,45916$ | $n_{D,5893}^{20} = 1,48123$ | $n_{D,5893}^{20} = 1,4730$ |
| R. M. trouvée.   | 42,18                       | 41,33                       |                             |                            |
| — calculée.      | 41,31                       | 41,31                       |                             |                            |
| Différence ..... | + 0,87                      | + 0,02                      |                             |                            |

En examinant ces propriétés nous constatons :

1) Les constantes de la pulégénone ont des valeurs plus faibles que celles de la camphorone. Les différences sont dans le même sens pour leurs homologues supérieurs.

2) Nous avons trouvé dans la littérature deux carbures présentant une isomérisie du même ordre que celle de la camphorone et de la pulégénone pour la fonction éthylénique : l'isopropylidèncyclopentane (I) et le 1-isopropyl- $\Delta^1$ -cyclopentène (II).



dont les propriétés sont les suivantes :

(1) TSCHUGAJEW. — *J. Soc. Chim. Russe*, 1904, t. 35, p. 1152.

|                        | Isopropylidène-<br>cyclopentane | 1-Isopropyl- $\Delta_1$ -<br>cyclopentène |
|------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|
| $D_{20}^{20}$ .....    | 0,8170                          | 0,8141                                    |
| $n_{D,589}^{20}$ ..... | 1,4581                          | 1,4506                                    |
| R.M. trouvée .....     | 36,74                           | 36,29                                     |
| R.M. calculée .....    | 36,47                           | 36,47                                     |
| Différence .....       | + 0,27                          | — 0,18                                    |

Nous remarquons qu'il y a exaltation de la réfraction moléculaire pour le carbure possédant une double liaison nucléaire ; ceci nous permet d'expliquer dans une certaine mesure les différences observées entre les réfractions moléculaires de la camphorone et de la pulégénone : La fonction cétone amène dans les deux cas une exaltation due à l'apparition de deux doubles liaisons conjuguées ; ce fait sera évidemment beaucoup plus net pour la camphorone puisque le carbure cyclénique correspondant présente lui-même une exaltation assez marquée.

3) Les spectres Raman de la camphorone et de la pulégénone possèdent des différences considérables. Ils seront étudiés, avec les autres spectres Raman déterminés par nous, dans la dernière partie de ce travail.

## CHAPITRE II

### HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE ET DE LA PULÉGÉNONE

— A —

Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone par le sodium en milieu éthéro-aqueux en présence de bicarbonate de sodium.

#### I

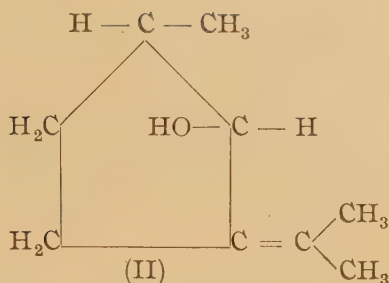
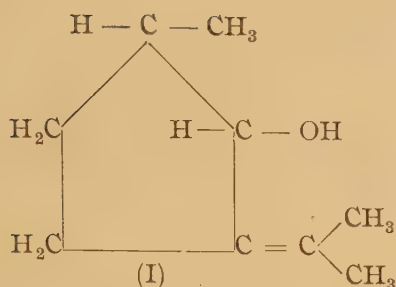
##### Hydrogénation de la camphorone (I).

En hydrogénant la camphorone par le sodium en milieu éthéro-aqueux, Kerp (2) croit obtenir un alcool non saturé répondant à la formule  $C_9H_{16}O$  ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanol qu'il nomme camphorol. Cet alcool peut exister sous deux formes stéréoisomères cis (I) et trans (II).

---

(1) R. CALAS. — *C. R.*, 1937, t. 204, p. 984.

(2) KERP. — *Ann. Chem.*, 1896, t. 290, p. 143.



Plusieurs auteurs ont pratiqué la réduction de la camphorone en utilisant des modes d'hydrogénation divers et n'ont jamais obtenu d'alcool non saturé mais toujours soit une cétone saturée  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ , soit un alcool saturé  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ . Le procédé de Kerp paraissait donc être le seul qui permette de conserver la liaison éthylénique ; nous avons repris cette expérience dans l'espoir d'obtenir un mélange des deux camphorols cis (I) et trans (II) que nous pensions essayer de séparer.

# I. HYDROGÉNATION.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit :

|                                             |                      |
|---------------------------------------------|----------------------|
| Camphorone.....                             | 35 gr.               |
| Ether .....                                 | 800 cm <sup>3</sup>  |
| Solution saturée de bicarbonate de sodium.. | 1500 cm <sup>3</sup> |

et on ajoute par petites portions 37 grammes de sodium (trois fois la quantité calculée). On fait ensuite une extraction à l'éther, sèche sur le sulfate de sodium, distille l'éther au bain-marie. Il reste 34 grammes de résidu qui, fractionné au vide, donne :

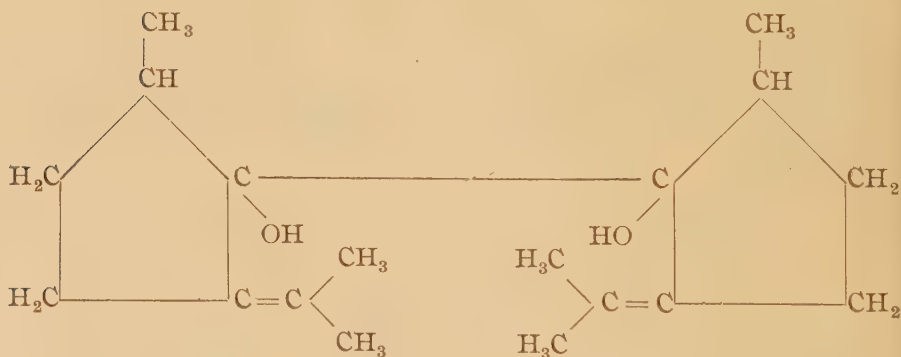
- 1<sup>o</sup> 2 gr. de produits  $\text{Eb}_{14} < 80^\circ$
- 2<sup>o</sup> 15 gr. d'un produit  $\text{Eb}_{14} = 81-82^\circ$
- 3<sup>o</sup> 4 gr. d'un produit  $\text{Eb}_{14} = 84^\circ$
- 4<sup>o</sup> 13 gr. d'un résidu qui se prend en masse par refroidissement.

On examine ces diverses fractions :

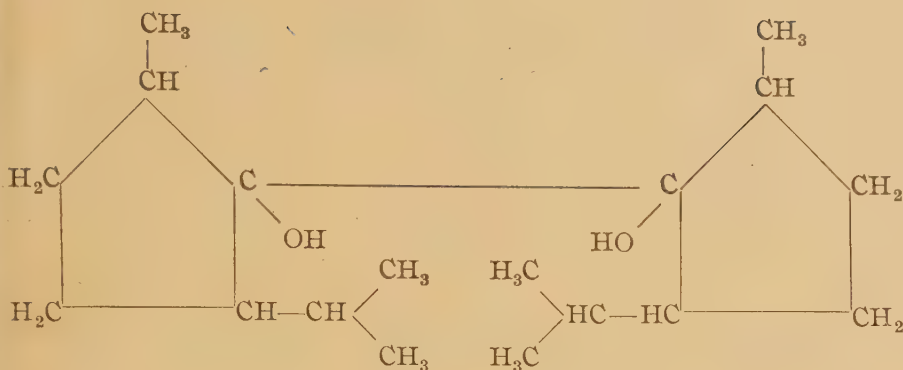
a) La fraction  $\text{Eb}_{14} = 81-82^\circ$  est constituée par un produit possédant une fonction alcool ; c'est lui que nous étudierons particulièrement, en le faisant passer sous la forme de dérivé cristallisé.

b) La fraction  $\text{Eb}_{14} = 84^\circ$  est presque uniquement de la camphorone non hydrogénée ; elle permet en effet de préparer une semicarbazone  $F = 197^\circ$  qui est celle de cette cétone.

c) Le composé solide est dissous dans l'éther de pétrole et donne des cristaux blancs  $F = 182-183^\circ$ . C'est une pinacone qui, d'après Kerp, répond à la formule brute  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  et aurait donc la constitution suivante :



Nous effectuons une analyse élémentaire du composé purifié et nous trouvons une proportion de 76,54 % de carbone et de 12,15 % d'hydrogène, ce qui donne une formule brute de  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  et non  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . La pinacone formée n'a donc pas la constitution indiquée par Kerp ; elle est saturée et sa formule développée est la suivante :



## 2. ÉTUDE DU PRODUIT Eb<sub>14</sub> = 81-82°

Afin de voir s'il est constitué par un alcool pur ou un mélange, nous essayons de préparer un dérivé cristallisé :

### a) *Paranitrobenzoate.*

On met en présence :

|                                         |                     |
|-----------------------------------------|---------------------|
| Produit Eb <sub>14</sub> = 81-82° ..... | 15 gr.              |
| Chlorure de paranitrobenzoyle .....     | 20 gr.              |
| Pyridine fraîchement distillée .....    | 20 gr.              |
| Benzène séché sur sodium .....          | 150 cm <sup>3</sup> |

On traite de la manière indiquée dans la première partie de ce travail et on sépare une dizaine de grammes d'un produit pâteux qu'on dissout dans l'alcool éthylique. Par évaporation, il se dépose d'abord en petite quantité de belles aiguilles jaune clair que l'on sépare et qui fondent à 71° ; il apparaît ensuite un produit pâteux extrêmement soluble dans tous les solvants organiques qu'on ne peut faire cristalliser, ce qui nous porte à croire que nous avons affaire à un mélange. Aussi essayons-nous de préparer un autre dérivé cristallisé.

b) *Phthalate acide.*

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux :

|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| Produit Eb <sub>14</sub> = 81-82° ..... | 26 gr. |
| Anhydride phtalique .....               | 17 gr. |
| Pyridine fraîchement distillée .....    | 13 gr. |

On chauffe six heures au bain d'huile entre 120 et 130° et on extrait suivant la technique habituelle. Le produit d'extraction est traité par l'éther de pétrole chaud ; on sépare ainsi l'acide phtalique en excès qui est à peu près insoluble dans ce solvant.

La solution laisse déposer un composé blanc fusible aux environs de 80°, qui est repris par l'éther de pétrole additionné d'une petite quantité d'éther ordinaire et, après une série de cristallisations, on obtient :

1) 7 grammes d'un sel fusible à 114°, le moins soluble, cristallisé en beaux rhomboèdres réfringents ;

2) 14 grammes d'un sel F = 84°, nettement plus soluble, se présentant sous la forme de micro-cristaux blancs.

### 3. SAPONIFICATION DES PHTALATES ACIDES.

La saponification de ces dérivés ne se fait qu'en présence de liqueur alcaline suffisamment concentrée ; nous avons utilisé une solution de potasse à 15 % qui nous a permis d'obtenir les deux alcools correspondant aux phtalates acides F = 114° et F = 84°.

Indiquons tout de suite qu'aucun de ces alcools ne correspond à la formule C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O attribuée par Kerp et Muller au produit d'hydrogénation de la camphorone par le sodium et l'éther aqueux. Ce sont des composés saturés, répondant à la formule C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O ; en effet :

1) Les analyses de leurs dérivés (phtalate acide et paranitrobenzoate) sont en accord avec la formule  $C_9H_{18}O$ .

2) Ces deux alcools ne fixent pas le brome ; on le vérifie en les dissolvant dans le chloroforme et en ajoutant goutte à goutte une solution chloroformique de brome ; celle-ci n'est pas décolorée alors que, dans les mêmes conditions, la camphorone amène une décoloration.

3) La réfraction moléculaire trouvée pour ces deux corps est en bien meilleur accord avec la formule  $C_9H_{18}O$  qu'avec la formule  $C_9H_{16}O$ .

4) Le spectre Raman de ces alcools, qui sera étudié ultérieurement, ne présente point la raie caractéristique de la liaison éthylénique dans la région des fréquences  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

5) Leur oxydation chromique ne conduit pas à la camphorone mais à une dihydrocamphorone  $C_9H_{16}O$ , semicarbazone  $F = 198^\circ$ .

#### 4. ÉTUDE DE CES ALCOOLS.

A) Dihydrocamphorol retiré du phtalate acide  $F = 114^\circ$ .

C'est un liquide incolore, très visqueux, d'odeur faible assez agréable, dont les constantes physiques seront indiquées plus loin, comparativement à celles de son isomère. Nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés cristallisés et son oxydation chromique.

Dérivés cristallisés.

a) *Phtalate acide*.

Ce composé a été préparé à partir du dihydrocamphorol régénéré lui-même du phtalate acide  $F = 114^\circ$  afin d'examiner si la saponification n'amène pas une isomérisation de l'alcool. Nous

avons obtenu ainsi un sel  $I' = 114^{\circ}$  après cristallisation dans l'éther de pétrole absolu, dont nous avons fait l'analyse en dosant son acidité libre en présence de phénolphtaléine, à froid, avec de la soude  $N/20$ .

Subst. = 0 gr. 250. Volume de  $NaOH\ N/20 = 17\text{ cm}^3\ 4$ .

|      |   |                                                                          |           |
|------|---|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| d'où | { | théorie.....                                                             | 0 gr. 250 |
|      |   | trouvé pour $C_{17}H_{22}O_4$ (phtalate acide du dihydrocamphorol) ..... | 0 gr. 252 |

b) *Paranitrobenzoate*.

Ce dérivé a été préparé à partir du dihydrocamphorol régénéré du phtalate acide  $F = 114^{\circ}$ . Il est constitué par de belles aiguilles jaune clair, fondant à  $71^{\circ}$  après cristallisation dans l'alcool méthylique.

*Dosage* (N Dumas).

Subst. = 0 gr. 359 ;  $V$  (Azote) =  $15\text{ cm}^3$  ;  $t = 21^{\circ}$   
 $Ho - f = 740\text{ mm. } 5$

|     |   |                                                                    |      |
|-----|---|--------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                       | 4,79 |
|     |   | calculé pour $C_{16}H_{21}O_4N$ (P.N.B. du dihydrocamphorol) ..... | 4,81 |

Oxydation chromique.

On chauffe au bain-marie :

Dihydrocamphorol ..... 2 gr.  
 Anhydride chromique ..... 2 gr.

En solution acétique.

On étend d'eau, extrait à l'éther et on prépare la semicarbazone du produit d'extraction ; après cristallisation dans l'alcool méthylique, elle fond à  $198^{\circ}$  ( $201^{\circ}$  en tube scellé) et ses analyses indiquent bien qu'elle correspond à une dihydrocamphorone  $C_9H_{16}O$ .

B. — Dihydrocamphorol retiré du phtalate acide  $F = 84^{\circ}$ .

C'est un liquide dont l'aspect et l'odeur sont sensiblement identiques à ceux du précédent. Comme pour ce dernier nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés cristallisés et son oxydation chromique.

Dérivés cristallisés.

a) *Phtalate acide*.

Par action de l'anhydride phtalique sur le dihydrocamphorol régénéré du phtalate acide  $F = 84^{\circ}$  on repasse à ce même sel ; il n'y a donc pas eu isomérisation au cours de la saponification. Un dosage acidimétrique, effectué dans les mêmes conditions que précédemment, donne les résultats suivants :

Subst. = 0 gr. 2650. Volume de  $NaOH\ N/20 = 18\ cm^3\ 6$ .

|      |   |                                                                          |           |
|------|---|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| d'où | { | théorie .....                                                            | 0 gr. 265 |
|      |   | trouvé pour $C_{17}H_{22}O_4$ (Phtalate acide du dihydrocamphorol) ..... | 0 gr. 263 |

b) *Paranitrobenzoate*.

Par action du chlorure de paranitrobenzoyle sur le produit brut d'hydrogénation, nous avons vu qu'on obtenait un composé qui, par cristallisation dans l'alcool méthylique, donnait d'une part un paranitrobenzoate  $F = 71^{\circ}$ , étudié précédemment, d'autre part une masse pâteuse très soluble qui ne pouvait être obtenue à l'état cristallisé. Nous avons émis l'hypothèse que cette masse était constituée par un mélange de sels.

Nous avons préparé le paranitrobenzoate du dihydrocamphorol régénéré du phtalate acide  $F = 84^{\circ}$ . Après cristallisation dans l'alcool méthylique il se présente sous la forme de micro-cristaux fusibles à  $58^{\circ}$  et extrêmement solubles dans tous les solvants organiques ; ceci explique qu'on n'aie pu l'obtenir à l'état de pureté à partir de l'alcool brut.

*Dosage N (Dumas).*

Subst. = 0 gr. 1745 ; V (Azote) = 7 cm<sup>3</sup><sub>4</sub> ; t = 21°  
Ho — f = 740 mm.

|     |   |                                                                                                  |      |
|-----|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                                                     | 4,80 |
|     |   | calculé pour C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N (P.N.B. du dihydro-camphorol)..... | 4,81 |

Oxydation chromique.

On chauffe au bain-marie :

Dihydrocamphorol ..... 2 gr.  
Anhydride chromique ..... 2 gr.

En solution acétique.

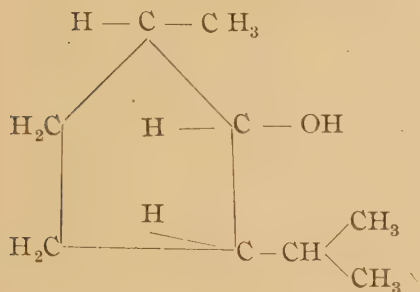
On extrait la cétone dont on prépare la semicarbazone qui, après cristallisation dans l'alcool éthylique, fond à  $198^{\circ}$  ( $201^{\circ}$  en tube scellé) ; c'est la semicarbazone d'une dihydrocamphorone identique à celle obtenue par oxydation de l'alcool isomère.

## 5. PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DES DIHYDROCAMPHOROLS OBTENUS.

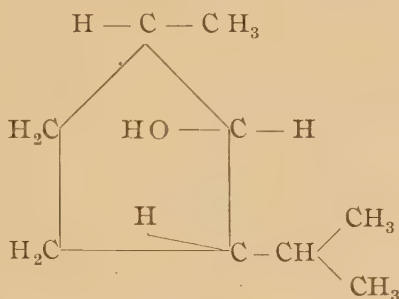
Ces deux isomères donnent par oxydation une même cétone ; ils ne diffèrent donc que par la position de l'oxhydrile.

Nous avons vu que la dihydrocamphorone peut exister sous deux formes stéréoisomères cis et trans suivant que les radicaux méthyle et isopropyle sont d'un même côté ou de part et d'autre

du plan de la molécule. Nous montrerons plus loin que la cétone considérée ici a vraisemblablement la structure *cis*. Dans ces conditions on peut vraiment parler d'alcools *cis* (I) et *trans* (II) suivant que l'oxhydre est ou non du même côté que les deux autres groupements.

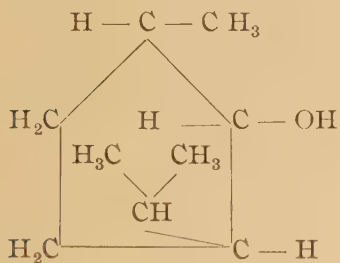


(I)

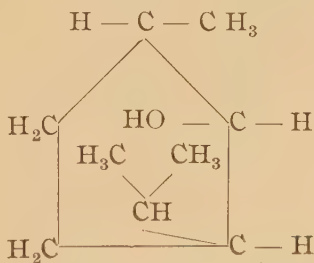


(II)

Il n'en serait plus ainsi pour les alcools dérivés de la dihydrocamphorone *trans* (III) et (IV) ; dans ce cas, en effet, si l'oxhydre est en position *cis* par rapport à l'un des substituants, il est en *trans* par rapport à l'autre.



(III)



(IV)

Afin de déterminer la position de l'oxhydre, nous allons examiner les constantes physiques des deux dihydrocamphorols considérés et les vitesses de saponification des phtalates acides correspondants.

a) Constantes physiques.

Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous ; nous désignerons par dihydrocamphorol [A] l'alcool issu du phtalate acide  $F = 114^{\circ}$ , par dihydrocamphorol [B] celui retiré du sel  $F = 84^{\circ}$

|                                   | Dihydrocamphorols    |                      |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
|                                   | [A]                  | [B]                  |
| $Eb_{15}$ .....                   | 82°3                 | 83°3                 |
| $D_{23}^{23}$ .....               | 0,8926               | 0,8968               |
| $n_{5893}^{23}$ .....             | 1,4496               | 1,45196              |
| $n_{6353}^{23}$ .....             | 1,45970              | 1,46168              |
| $\frac{\Delta n}{D}$ .....        | 108 $\times 10^{-4}$ | 109 $\times 10^{-4}$ |
| R.M. trouvée .....                | 42,79                | 42,75                |
| R.M. calculée pour                |                      |                      |
| $C_9H_{18}O$ .....                | 42,39                | 42,39                |
| Viscosité $\eta_{23}$ centip. ... | 0,1347               | 0,1653               |
| Tension superficielle             |                      |                      |
| $\gamma_{23}$ dynes/cm.. .....    | 30,4                 | 30,6                 |
| Parachor trouvé .....             | 374                  | 375                  |
| Parachor calculé                  |                      |                      |
| pour $C_9H_{18}O$ .....           | 379                  | 379                  |

Nous constatons :

1) Les points d'ébullition sont très voisins ; il eût donc été pratiquement impossible de séparer convenablement les alcools par distillation fractionnée.

2) Les densités et indices sont plus faibles, la réfraction moléculaire est plus forte pour le corps [A] que pour l'isomère [B]. La règle d'Auwers conférerait donc au premier la structure trans, le second étant l'isomère cis.

3) L'étude de la viscosité, plus grande pour le composé [B], lui ferait au contraire attribuer la forme trans.

4) La tension superficielle, ainsi que le parachor, sont très voisins et confirment ce qui a été indiqué à ce sujet pour les isomères cis et trans dans la première partie de ce travail.

b) *Vitesses de saponification des phthalates acides*  $F = 114^{\circ}$   
et  $F = 84^{\circ}$ .

Après une série d'expériences la technique suivante a été adoptée :

0 gr. 145 de phthalate acide sont exactement neutralisés en présence de phénolphthaléine par 5 cm<sup>3</sup> de soude N/10 ; on ajoute ensuite 5 cm<sup>3</sup> de soude N/10 et on complète à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'alcool à 80°.

Cette solution est répartie par fractions de 5 cm<sup>3</sup> dans une série de tubes que l'on scelle à la lampe et ces tubes sont portés à l'étuve à 100° ; au bout de dix minutes on fait un premier dosage avec de l'acide sulfurique N/100 et on note ce moment comme origine des temps ; on prélève ensuite chacun des tubes à des intervalles déterminés et on dose la quantité de soude libre.

La constante de vitesse de saponification est donnée, comme nous l'avons précédemment indiqué, par la relation :

$$K = \frac{1}{\theta} \frac{V_0 - V}{V}$$

où  $V_0$  est le volume d'acide sulfurique utilisé au temps zéro, et  $V$  le volume au temps  $\theta$ .

Saponification du phtalate acide du dihydrocamphorol [A]

$$F = 114^{\circ}$$

$$\text{à } t = 100^{\circ}$$

| θ en heures | Cm <sup>3</sup> d'acide sulfurique<br>N/100 | (V <sub>0</sub> — V) | $\frac{V_0 - V}{V}$ | K       |
|-------------|---------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------|
| 0           | 9,60                                        |                      |                     |         |
| 1           | 9,55                                        | 0,05                 | 0,00526             | 0,00526 |
| 2           | 9,50                                        | 0,10                 | 0,01052             | 0,00526 |
| 12          | 9,00                                        | 0,60                 | 0,06666             | 0,00555 |
| 22          | 8,60                                        | 1,00                 | 0,1162              | 0,00528 |
| 37          | 8,00                                        | 1,60                 | 0,2000              | 0,00540 |
| 55          | 7,40                                        | 2,20                 | 0,2972              | 0,00540 |
| 88          | 6,60                                        | 3,00                 | 0,4545              | 0,00516 |
| 115         | 6,00                                        | 3,60                 | 0,6000              | 0,00521 |

$$K \text{ moyen} = 0,00531$$

Saponification du phtalate acide du dihydrocamphorol [B]

$$F = 84^{\circ}$$

$$\text{à } t = 100^{\circ}$$

| θ en heures | Cm <sup>3</sup> d'acide sulfurique<br>N/100 | (V <sub>0</sub> — V) | $\frac{V_0 - V}{V}$ | K       |
|-------------|---------------------------------------------|----------------------|---------------------|---------|
| 0           | 9,60                                        |                      |                     |         |
| 1           | 9,35                                        | 0,25                 | 0,026               | (0,026) |
| 5           | 8,90                                        | 0,70                 | 0,0786              | 0,0157  |
| 10          | 8,34                                        | 1,26                 | 0,151               | 0,0151  |
| 15          | 7,80                                        | 1,80                 | 0,2307              | 0,0154  |
| 24          | 7,00                                        | 2,60                 | 0,3714              | 0,0154  |
| 35          | 6,25                                        | 3,35                 | 0,5360              | 0,0153  |
| 48          | 5,50                                        | 4,10                 | 0,7454              | 0,0157  |
| 66          | 4,80                                        | 4,80                 | 1                   | 0,0151  |

$$K \text{ moyen} = 0,0153$$

$$\text{Rapport des vitesses } \frac{K \text{ pht. ac. de [A]}}{K \text{ pht. ac. de [B]}} = 2,89 \neq 2,9$$

c) *Structure de ces dihydrocamphorols.*

Nous constatons que le phtalate acide de l'alcool [B] se saponifie environ trois fois plus vite que celui de son isomère [A] ; d'après nos connaissances sur l'empêchement stérique, il convient donc d'attribuer au premier la structure trans, au second la forme cis.

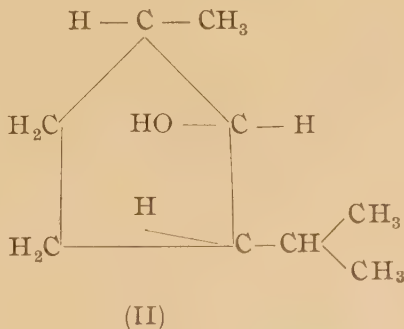
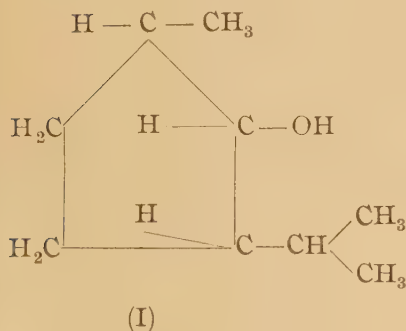
L'étude de la viscosité nous conduit aux mêmes conclusions : l'isomère [B], plus visqueux, doit être l'alcool trans.

Nous avons remarqué d'autre part que l'hydrogénation de la camphorone par le sodium et l'éther aqueux donnait principalement le dihydrocamphorol [B] ; d'après la règle de Skita ce serait donc l'isomère trans.

Cet ensemble de résultats nous permet d'attribuer au dihydrocamphorol [B] la forme trans, au dihydrocamphorol [A] la structure cis.

La règle d'Auwers, seule, n'est pas en accord avec ces conclusions, mais elle présente tellement d'anomalies que l'exemple ci-dessus peut être considéré comme une nouvelle exception.

Sachant que ces alcools correspondent à la dihydrocamphorone cis, leur structure est entièrement déterminée : l'alcool [A] est le dihydrocamphorol cis-cis (I), l'alcool [B] est son isomère cis-trans (II).



II

**Hydrogénation de la pulégénone.**

Wallach (1) signale que l'hydrogénation de la pulégénone par le sodium et l'éther aqueux conduit au dihydropulégénol (ou dihydrocamphorol),  $Eb_{15} = 77-78^{\circ}$ .

Nous avons repris cette opération de la manière indiquée pour l'hydrogénation de la camphorone. On a ainsi, à côté de la pulégénone non hydrogénée, un produit qui est ensuite combiné à l'anhydride phtalique. Le phtalate acide, fractionné par cristallisation dans l'éther de pétrole, se sépare en deux sels, l'un  $F = 114^{\circ}$  (1/3) et l'autre  $F = 84^{\circ}$  (2/3), identiques aux phtalates acides déjà décrits, obtenus dans les mêmes conditions à partir des produits d'hydrogénation de la camphorone.

Cette réduction nous a donné aussi la pinacone du dihydrocamphorol  $F = 182-183^{\circ}$  étudiée plus haut.

---

(1) WALLACH. — *Ann. Chem.*, 1903, t. 327, p. 125-157.

**Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone  
par le sodium et l'alcool absolu.**

I

**Hydrogénation de la Camphorone.**

Semmler (1) a réalisé l'hydrogénation de la camphorone par le sodium et l'alcool absolu ; il obtient un produit  $Eb_{760} = 185-192^{\circ}$ ,  $D_{20} = 0,899$ ,  $n_{589}^{20} = 1,4604$  dont il a préparé l'acétate  $Eb_{14} = 92-94^{\circ}$ ,  $D_{20} = 0,930$ ,  $n_{589}^{20} = 1,4320$  ; c'est un alcool saturé ou dihydrocamphorol,  $C_9H_{18}O$ , qui donne par oxydation la dihydrocamphorone, semicarbazone  $F = 198^{\circ}$ .

Nous avons repris cette opération de la manière suivante : Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 35 grammes de camphorone et 300 centimètres cubes d'alcool éthylique absolu, on introduit 90 grammes de sodium par petites fractions en chauffant au bain-marie. On ajoute ensuite de l'alcool jusqu'à ce que tout le sodium ait disparu ; on traite par un excès d'eau et on extrait à l'éther.

---

(1) SEMMLER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1903, t. 35, p. 1022, et 1904, t. 37, p. 237.

Par distillation on a un produit  $Eh_{14} = 80-84^{\circ}$  sur lequel on fait réagir l'anhydride phtalique en présence de pyridine et on étudie la cristallisation dans l'éther de pétrole absolu du dérivé ainsi formé. On sépare deux sels en quantités différentes : l'un, dans la proportion d'un cinquième, fusible à  $114^{\circ}$ , l'autre, plus soluble, qui fond à  $84^{\circ}$ .

Ce sont les phtalates acides des deux dihydrocamphorols décrits précédemment ; en effet, les alcools qu'on en retire par saponification donnent les paranitrobenzoates  $F = 71^{\circ}$  et  $F = 58^{\circ}$  déjà obtenus, et sont oxydés par l'anhydride chromique en dihydrocamphorone, semicarbazone  $F = 198^{\circ}$  ( $201^{\circ}$  en tube scellé).

Du produit brut d'hydrogénation on retire également une quantité très faible d'un corps  $F = 183^{\circ}$  après cristallisation dans l'éther de pétrole, qui est la pinacone du dihydrocamphorol étudiée plus haut.

En conclusion, la réduction de la camphorone par l'alcool absolu et le sodium donne qualitativement les mêmes résultats que l'hydrogénation au sodium et à l'éther aqueux, mais, dans le premier cas :

1<sup>o</sup> On obtient très peu de dihydrocamphorol cis : un cinquième contre un tiers dans le second cas.

2<sup>o</sup> Il ne se forme presque pas de pinacone alors que celle-ci constitue le tiers du produit d'hydrogénation par le sodium et l'éther aqueux.

## II

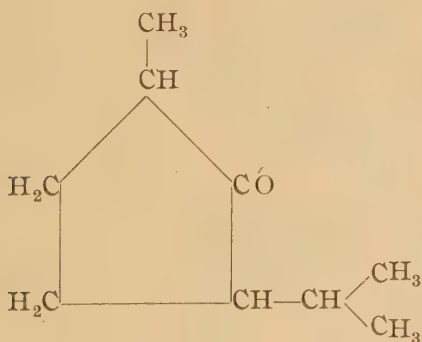
### Hydrogénation de la pulégénone.

Cette opération donne les mêmes résultats que la réduction de la camphorone effectuée dans des conditions identiques : on obtient un mélange des deux alcools stéréoisomères déjà étudiés, dont les phtalates acides,  $F = 114^{\circ}$  et  $F = 84^{\circ}$ , sont séparés par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole.

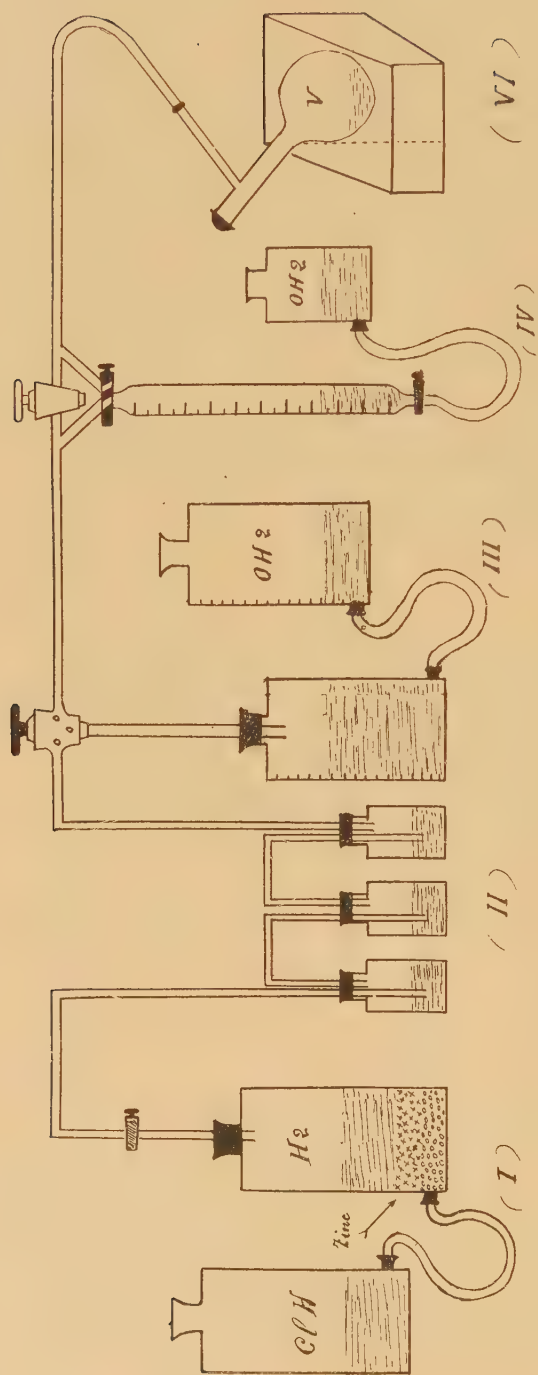
— C —

# **Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone** **en présence de catalyseurs.**

MM. Godchot et Taboury (1) ont réalisé l'hydrogénation de la camphorone à 180° en présence de nickel, selon la méthode de Sabatier et Senderens. Une molécule d'hydrogène se fixe dans ces conditions sur la liaison éthylénique et il y a formation d'une cétone saturée  $C_9H_{16}O$  ou dihydrocamphorone, semicarbazone  $F = 198^\circ$ .



(1) GODCHOT et TABOURY. — *C. R.*, 1913, t. 156, p. 471.



I. Générateur d'hydrogène.

II. Barboteurs (eau, permanganate et bichromate de potassium).

III. Réservoir de 10 litres gradué au demi-litre.

IV. Gazomètre de 650 cm<sup>3</sup> permettant d'apprécier le cm<sup>3</sup>.

V. Ballon de 500 cm<sup>3</sup>.

VI. Agitateur électrique réglé au moyen d'un rhéostat.

Nous avons entrepris une étude systématique de la réduction de la camphorone et de la pulégénone en présence de divers catalyseurs : nickel préparé à partir de l'alliage Raney, noir de platine, platine-fer de Faillebin (1).

Dans chaque cas nous avons examiné tout d'abord la marche de l'opération, c'est-à-dire la vitesse de fixation de l'hydrogène suivant diverses conditions expérimentales : dilution, nature du solvant, âge du catalyseur, pH du milieu... Les mesures de vitesses ont été effectuées à l'aide de l'appareil ci-contre qui permet d'évaluer les volumes d'hydrogène absorbé en fonction du temps avec une assez grande précision.

Nous avons étudié ensuite les produits de réduction et montré que, suivant le catalyseur et la nature du milieu, l'on pouvait obtenir, par fixation d'une molécule d'hydrogène, l'une ou l'autre des dihydrocamphorones cis et trans, dont nous avons essayé de déterminer la structure respective.

## I

### Hydrogénation en présence de Nickel Raney.

Depuis quelques années, le nickel catalytique préparé à partir de l'alliage Raney (nickel-aluminium à 33 % de nickel) a remplacé dans la plupart des cas le catalyseur de Sabatier et Sendereus obtenu par réduction de l'oxyde de nickel à 250°.

Il présente en effet sur celui-ci de multiples avantages : plus facile à préparer, il permet l'hydrogénation à froid en phase liquide, résiste mieux aux poisons généraux des catalyseurs et se conserve très facilement. L'industrie en fournit toutes les quantités demandées.

Nous avons utilisé le produit commercial ou préparé nous-même ce catalyseur à partir de l'alliage Raney.

---

(1) FAILLEBIN. — *Annales de Chimie*, 1925, 10<sup>e</sup> série, t. 4, p. 160.

### Préparation du Nickel Raney.

Nous avons suivi la technique qui nous a été indiquée par la maison Prolabo :

Dans un ballon de 5 litres on introduit 2 litres de solution de soude à 36 degrés Baumé ; on ajoute 300 grammes d'alliage Raney en tournure par portions de 20 à 30 grammes en attendant, pour faire une nouvelle addition, que les mousses soient suffisamment retombées (on opère sous une bonne hotte, l'hydrogène entraînant des vésicules de soude très irritantes pour les muqueuses). La durée d'addition de l'alliage est d'environ vingt minutes. On laisse encore vingt minutes au bain-marie en agitant de temps en temps. A ce moment le dégagement d'hydrogène a cessé, le nickel s'est rassemblé au fond du ballon, le liquide surnageant est limpide et incolore. On lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau distillée en arrêtant le lavage quand 100 centimètres cubes d'eau décantée exigent une à deux gouttes d'acide chlorhydrique pour la neutralisation en présence d'hélianthine.

Le catalyseur est alors prêt à être utilisé ; il est fortement pyrophorique, aussi le conserve-t-on sous l'eau distillée. Au moment de l'emploi on le lave plusieurs fois à l'alcool.

#### 1. Hydrogénation de la camphorone.

Nous avons mesuré les vitesses d'hydrogénation de la camphorone en présence de nickel Raney dans des conditions expérimentales diverses.

Dans tous les cas, la fixation de l'hydrogène se fait avec une vitesse sensiblement constante pendant les six premières minutes ; aussi donnerons-nous seulement les mesures effectuées dans cet intervalle de temps, après avoir étudié un exemple d'hydrogénation poussée jusqu'à sa limite.

a) CAMPHORONE ET NICKEL, EN QUANTITÉS ÉGALES. (1)

1) Catalyseur préparé extemporanément, solution alcoolique, milieu neutre.

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| Camphorone .....    | 3 gr. 5            |
| Nickel .....        | 3 gr. 5            |
| Alcool absolu ..... | 25 cm <sup>3</sup> |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 7                   | 518                                     |
| 1/4                 | 15                                      | »                   | 524                                     |
| 1/2                 | 35                                      | 1/2                 | 530                                     |
| »                   | 55                                      | »                   | 533                                     |
| 1                   | 75                                      | 8                   | 537                                     |
|                     | 95                                      | »                   | 540                                     |
| 1/2                 | 115                                     | 1/2                 | 543                                     |
| »                   | 135                                     | »                   | 545                                     |
| 2                   | 155                                     | 9                   | 547                                     |
| »                   | 175                                     | »                   | 548                                     |
| 1/2                 | 195                                     | 1/2                 | 550                                     |
| »                   | 215                                     | »                   | 551                                     |
| 3                   | 235                                     | 10                  | 552                                     |
| »                   | 260                                     | »                   | 553                                     |
| 1/2                 | 280                                     | 1/2                 | 554                                     |
| »                   | 305                                     | »                   | 555                                     |
| 4                   | 325                                     | 11                  | 556                                     |
| »                   | 350                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 370                                     | 12                  | 558                                     |
| »                   | 390                                     | »                   |                                         |
| 5                   | 410                                     | 13                  | 560                                     |
| »                   | 430                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 450                                     | 14                  | 561                                     |
| »                   | 465                                     | »                   |                                         |
| 6                   | 480                                     | 15                  | 562                                     |
| »                   | 492                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 504                                     | 16                  | 562                                     |
| »                   | 511                                     |                     |                                         |

A partir de 562 cm<sup>3</sup> le volume d'hydrogène absorbé n'augmente plus.

(1) Nous exprimons toujours la quantité de catalyseur en poids de nickel sec.

2) Catalyseur préparé depuis 4 jours, solution alcoolique, milieu neutre.

Camphorone ..... 3 gr. 5  
Nickel ..... 3 gr. 5  
Alcool absolu ..... 25 cm<sup>3</sup>

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | »                   | 222                                     |
| »                   | 10                                      | 1/2                 | 237                                     |
| 1/2                 | 25                                      | »                   | 255                                     |
| »                   | 40                                      | 4                   | 270                                     |
| 1                   | 70                                      | »                   | 290                                     |
| »                   | 85                                      | 1/2                 | 305                                     |
| 1/2                 | 103                                     | »                   | 320                                     |
| »                   | 120                                     | 5                   | 337                                     |
| 2                   | 135                                     | »                   | 352                                     |
| »                   | 150                                     | 1/2                 | 367                                     |
| 1/2                 | 167                                     | »                   | 383                                     |
| »                   | 185                                     | 6                   | 400                                     |
| 3                   | 204                                     |                     |                                         |

3) Catalyseur préparé depuis 4 jours, solution alcoolique, milieu alcalin.

Camphorone ..... 3 gr. 5  
Nickel ..... 3 gr. 5  
Alcool absolu ..... 25 cm<sup>3</sup>  
Soude 3 N ..... 0 cm<sup>3</sup> 2

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | »                   | 220                                     |
| »                   | 12                                      | 1/2                 | 240                                     |
| 1/2                 | 25                                      | »                   | 260                                     |
| »                   | 40                                      | 4                   | 265                                     |
| 1                   | 60                                      | »                   | 270                                     |
| »                   | 80                                      | 1/2                 | 320                                     |
| 1/2                 | 97                                      | /»                  | 335                                     |
| »                   | 115                                     | 5                   | 355                                     |
| 2                   | 145                                     | »                   | 380                                     |
| »                   | 150                                     | 1/2                 | 405                                     |
| 1/2                 | 165                                     | »                   | 425                                     |
| »                   | 185                                     | 6                   | 445                                     |
| 3                   | 203                                     |                     |                                         |

b) 3 GR. 5 DE CAMPHORONE EN PRÉSENCE D'1 GR. DE CATALYSEUR.

1) Camphorone sans solvant.

Camphorone ..... 3 gr. 5

Nickel ..... 1 gr.

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 35                                      |
| 1/2                 | 5                                       | 4                   | 40                                      |
| 1                   | 10                                      | 1/2                 | 45                                      |
| 1/2                 | 15                                      | 5                   | 50                                      |
| 2                   | 20                                      | 1/2                 | 55                                      |
| 1/2                 | 25                                      | 6                   | 60                                      |
| 3                   | 30                                      |                     |                                         |

2) Camphorone sans solvant, milieu alcalin.

Camphorone ..... 3 gr. 5

Nickel ..... 1 gr.

Soude 3 N ..... 0 cm<sup>3</sup> 2

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 45                                      |
| 1/2                 | 5                                       | 4                   | 52                                      |
| 1                   | 15                                      | 1/2                 | 60                                      |
| 1/2                 | 20                                      | 5                   | 65                                      |
| 2                   | 25                                      | 1/2                 | 72                                      |
| 1/2                 | 32                                      | 6                   | 78                                      |
| 3                   | 38                                      |                     |                                         |

3) Camphorone en solution alcoolique, milieu neutre.

Camphorone ..... 3 gr. 5

Nickel ..... 1 gr.

Alcool absolu ..... 15 cm<sup>3</sup>

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 85                                      |
| 1/2                 | 15                                      | 4                   | 100                                     |
| 1                   | 25                                      | 1/2                 | 110                                     |
| 1/2                 | 40                                      | 5                   | 120                                     |
| 2                   | 55                                      | 1/2                 | 130                                     |
| 1/2                 | 65                                      | 6                   | 140                                     |
| 3                   | 75                                      |                     |                                         |

4) Camphorone en solution alcoolique plus diluée, milieu neutre.

Camphorone ..... 3 gr. 5

Nickel ..... 1 gr.

Alcool absolu ..... 25 cm<sup>3</sup>

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 65                                      |
| 1/2                 | 10                                      | 4                   | 75                                      |
| 1                   | 20                                      | 1/2                 | 85                                      |
| 1/2                 | 30                                      | 5                   | 94                                      |
| 2                   | 40                                      | 1/2                 | 105                                     |
| 1/2                 | 50                                      | 6                   | 117                                     |
| 3                   | 57                                      |                     |                                         |

5) Camphorone en solution alcoolique, milieu alcalin.

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Camphorone .....    | 3 gr. 5             |
| Nickel .....        | 1 gr.               |
| Alcool absolu ..... | 15 cm <sup>3</sup>  |
| Soude 3 N .....     | 0 cm <sup>3</sup> 2 |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 140                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 4                   | 160                                     |
| 1                   | 45                                      | 1/2                 | 180                                     |
| 1/2                 | 65                                      | 5                   | 200                                     |
| 2                   | 85                                      | 1/2                 | 220                                     |
| 1/2                 | 100                                     | 6                   | 240                                     |
| 3                   | 120                                     |                     |                                         |

6) Camphorone fraîchement préparée en solution alcoolique, milieu alcalin.

La camphorone utilisée dans les expériences précédentes avait été préparée un an auparavant. La mesure suivante a été effectuée sur une cétone régénérée depuis peu de sa semicarbazone F = 197°.

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Camphorone .....    | 3 gr. 5             |
| Nickel .....        | 1 gr.               |
| Alcool absolu ..... | 15 cm <sup>3</sup>  |
| Soude 3 N .....     | 0 cm <sup>3</sup> 2 |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 210                                     |
| 1/2                 | 30                                      | 4                   | 230                                     |
| 1                   | 60                                      | 1/2                 | 255                                     |
| 1/2                 | 90                                      | 5                   | 280                                     |
| 2                   | 120                                     | 1/2                 | 300                                     |
| 1/2                 | 150                                     | 6                   | 325                                     |
| 3                   | 180                                     |                     |                                         |

## 2. Hydrogénation de la pulégénone.

Comme pour la camphorone, la fixation de l'hydrogène se fait d'une façon sensiblement constante pendant les six premières minutes ; aussi donnerons-nous les mesures effectuées dans cet intervalle de temps, après avoir étudié un exemple d'hydrogénation poussée jusqu'à sa limite.

a) PULÉGÉNONE ET NICKEL EN QUANTITÉS ÉGALES, SOLUTION ALCOOLIQUE, MILIEU ALCALIN.

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| Pulégénone .....     | 3 gr. 5             |
| Nickel 4 jours ..... | 3 gr. 5             |
| Alcool absolu .....  | 25 cm <sup>3</sup>  |
| Soude 3 N .....      | 0 cm <sup>3</sup> 2 |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 6                   | 399                                     |
| 1/4                 | 16                                      | »                   | 400                                     |
| 1/2                 | 35                                      | 1/2                 | 401                                     |
| /                   | 60                                      | »                   | 403                                     |
| 1                   | 82                                      | 7                   | 404                                     |
| »                   | 107                                     | »                   | »                                       |
| 1/2                 | 130                                     | 8                   | 408                                     |
| »                   | 150                                     | »                   | »                                       |
| 2                   | 175                                     | 9                   | 412                                     |
| »                   | 200                                     | »                   | »                                       |
| 1/2                 | 220                                     | 10                  | 414                                     |
| »                   | 245                                     | »                   | »                                       |
| 3                   | 265                                     | 11                  | 417                                     |
| »                   | 285                                     | »                   | »                                       |
| 1/2                 | 305                                     | 12                  | 420                                     |
| »                   | 323                                     | »                   | »                                       |
| 4                   | 337                                     | 13                  | 422                                     |
| »                   | 353                                     | »                   | »                                       |
| 1/2                 | 365                                     | 14                  | 424                                     |
| »                   | 375                                     | »                   | »                                       |
| 5                   | 380                                     | 15                  | 425                                     |
| »                   | 390                                     | 16                  | 426                                     |
| 1/2                 | 391                                     | 17                  | 427                                     |
| »                   | 395                                     | 18                  | 428                                     |

L'hydrogénation s'arrête à 550 cm<sup>3</sup>, volume observé au bout de trois heures.

b) 3 GR. 5 DE PULÉGÉNONE EN PRÉSENCE D'1 GR. DE CATALYSEUR.

1) Pulégénone en solution alcoolique, milieu neutre.

Pulégénone ..... 3 gr. 5  
 Nickel ..... 1 gr.  
 Alcool absolu ..... 15 cm<sup>3</sup>

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 100                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 4                   | 125                                     |
| 1                   | 30                                      | 1/2                 | 138                                     |
| 1/2                 | 45                                      | 5                   | 150                                     |
| 2                   | 65                                      | 1/2                 | 163                                     |
| 1/2                 | 80                                      | 6                   | 170                                     |
| 3                   | 95                                      |                     |                                         |

2) Pulégénone en solution alcoolique, milieu alcalin.

Pulégénone ..... 3 gr. 5  
 Nickel ..... 1 gr.  
 Alcool absolu ..... 15 cm<sup>3</sup>  
 Soude 3 N ..... 0 cm<sup>3</sup> 2

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 140                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 4                   | 160                                     |
| 1                   | 40                                      | 1/2                 |                                         |
| 1/2                 | 60                                      | 5                   | 200                                     |
| 2                   | 80                                      | 1/2                 |                                         |
| 1/2                 | 100                                     | 6                   | 220                                     |
| 3                   | 120                                     |                     |                                         |

3) Pulégénone fraîchement préparée en solution alcoolique, milieu neutre.

La pulégénone utilisée dans les expériences précédentes avait été préparée un an auparavant.

Les mesures suivantes ont été effectuées sur une cétone régénérée depuis peu de sa semicarbazone  $F = 184^{\circ}$ .

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| Pulégénone .....    | 3 gr. 5            |
| Nickel .....        | 1 gr.              |
| Alcool absolu ..... | 15 cm <sup>3</sup> |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 125                                     |
| 1/2                 | 15                                      | 4                   | 140                                     |
| 1                   | 35                                      | 1/2                 | 155                                     |
| 1/2                 | 55                                      | 5                   | 165                                     |
| 2                   | 75                                      | 1/2                 | 180                                     |
| 1/2                 | 90                                      | 6                   | 190                                     |
| 3                   | 107                                     |                     |                                         |

4) Pulégénone fraîchement préparée en solution alcoolique, milieu alcalin.

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Pulégénone .....    | 3 gr.               |
| Nickel .....        | 1 gr.               |
| Alcool absolu ..... | 15 cm <sup>3</sup>  |
| Soude 3 N .....     | 0 cm <sup>3</sup> 2 |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 145                                     |
| 1/2                 | 25                                      | 4                   | 165                                     |
| 1                   | 45                                      | 1/2                 | 185                                     |
| 1/2                 | 65                                      | 5                   | 205                                     |
| 2                   | 85                                      | 1/2                 | 220                                     |
| 1/2                 | 100                                     | 6                   | 230                                     |
| 3                   | 125                                     |                     |                                         |

### 3. Influence des divers facteurs sur la vitesse d'hydrogénation.

#### a) *Dilution* :

La vitesse d'hydrogénation est sensiblement doublée en dissolvant dans 15 centimètres cubes d'alcool absolu les 3 gr. 5 de cétone à hydrogéner ; si l'on continue à diluer la vitesse décroît nettement.

#### b) *Quantité de catalyseur* :

Dans les expériences précédentes la vitesse d'hydrogénation est sensiblement proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisé.

#### c) *Age du catalyseur* :

Le nickel Raney préparé extemporanément possède une activité maximum ; au bout de quatre jours son pouvoir catalytique a décru d'une manière sensible mais paraît ensuite ne plus varier.

#### d) *Altération du produit à hydrogéner* :

Les cétones considérées sont particulièrement altérables du fait de la présence d'une double liaison. Il se forme probablement des produits qui tendent à diminuer l'activité du catalyseur : On observe en effet que l'hydrogénation est beaucoup plus rapide dans le cas des cétones fraîchement régénérées des semicarbazones.

#### e) *pH du milieu* :

Le nickel Raney est très sensible à l'action des acides : Delépine et Horeau (1) ont noté qu'une goutte d'acide acétique intro-

---

(1) DELÉPINE et HOREAU. — *Bull. Soc. Chim.* 1937, t. 4, p. 34.

duite dans le milieu empêchait toute fixation d'hydrogène. Nous avons fait un essai en présence d'acide tartrique en solution alcoolique diluée. :

|                                            |                    |
|--------------------------------------------|--------------------|
| Camphorone .....                           | 3 gr. 5            |
| Nickel Raney .....                         | 1 gr.              |
| Solution alcoolique N d'acide tartrique .. | 25 cm <sup>3</sup> |

Nous avons obtenu les résultats suivants :

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 6                   | 12                                      |
| 1                   | 3                                       | 7                   | 14                                      |
| 2                   | 5                                       | 8                   | 15                                      |
| 3                   | 7                                       | 9                   | 17                                      |
| 4                   | 9                                       | 10                  | 20                                      |
| 5                   | 11                                      | 15                  | 20                                      |

L'hydrogénation est donc très lente et s'arrête rapidement.

En laissant d'autre part en contact, pendant vingt-quatre heures, le nickel Raney et une cétone préparée depuis un certain temps et donc légèrement oxydée, il a été impossible de fixer même des traces d'hydrogène.

Cette sensibilité aux acides peut expliquer, dans une certaine mesure, l'action activante de la soude, déjà indiquée par divers auteurs, en particulier Delépine et Horeau (1) : l'alcali neutraliserait les produits d'oxydation qui accompagnent en général les cétones. Cependant, en utilisant une camphorone et une pulégone fraîchement régénérées des semicarbazones et rigoureusement neutres à la phtaléine, on constate que l'addition de soude augmente nettement la vitesse d'hydrogénation ; une légère alcalinité est donc favorable à cette opération.

---

(1) DELÉPINE et HOREAU. — C. R., 1935, t. 201, p. 1301, et 1936, t. 202, p. 995.

#### 4. Comparaison de la camphorone et de la pulégénone.

En présence de nickel Raney, la camphorone et la pulégénone fixent le même volume d'hydrogène mais, dans les mêmes conditions, l'hydrogénation de la pulégénone est toujours plus lente.

Nous avons pu remarquer d'autre part que la pulégénone est moins altérable que son isomère. En effet, on observe des différences nettes dans la vitesse d'hydrogénation de la camphorone suivant qu'on utilise des échantillons de cétone préparée depuis peu ou longtemps avant l'expérience ; dans le cas de la pulégénone, ces différences deviennent très faibles.

#### 5. Produits d'hydrogénation.

Une molécule de camphorone ou de pulégénone peut fixer soit une soit deux molécules d'hydrogène, suivant qu'il y a réduction seulement de la double liaison ou du carbonyle, ou bien hydrogénation de ces deux fonctions. Donc à 138 grammes de cétone correspondront soit 22 litres 4, soit 44 litres 8 d'hydrogène à zéro degré et sous une pression de 760 mm. de mercure ; dans les mêmes conditions 3 grammes 5, poids de l'échantillon utilisé dans chaque expérience, fixeront soit 567 soit 1134 centimètres cubes de ce gaz.

Nos mesures ont été effectuées à  $t = 20^{\circ}$  et sous une pression,  $P$ , voisine de 760 mm. ; à cette température la tension de la vapeur d'eau  $f$  est de 17 mm. ; le volume  $V$  correspondant à la fixation d'une molécule d'hydrogène sera :

$$V = V_0 \frac{P_0}{(P - f)} (1 + \alpha t) = \frac{567 \times 760 \times 293}{743 \times 273} = 622 \text{ cm}^3$$

Nous avons constaté que, dans tous les cas :

a) Le volume d'hydrogène absorbé est toujours inférieur à 622 cm<sup>3</sup>. On peut donc dire qu'une molécule de camphorone ou de pulégénone, en présence de nickel Raney, ne fixe pas plus d'une molécule d'hydrogène.

b) L'hydrogénation intéresse seulement la fonction éthylénique ; en effet, les produits obtenus se combinent intégralement à la semicarbazide pour donner une semicarbazone d'où on peut retirer une cétone saturée.

Nous avons alors hydrogéné de plus fortes quantités de camphorone et de pulégénone en présence de nickel Raney.

1) *Hydrogénation de la camphorone.*

200 grammes de cette cétone sont traités par fractions de 50 grammes.

On introduit dans l'appareil à hydrogénation :

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Camphorone .....    | 50 gr.              |
| Nickel Raney .....  | 20 gr.              |
| Alcool absolu ..... | 250 cm <sup>3</sup> |

et on agite jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse.

On extrait ensuite à l'éther. Par distillation on obtient 185 grammes d'un produit  $Eb_{760} = 179-181^{\circ}$ .

Afin de voir si c'est un corps pur ou un mélange on va le combiner à la semicarbazide.

Action de la semicarbazide sur le produit  $Eb_{760} = 179-181^{\circ}$ .

On chauffe 4 heures au bain-marie bouillant :

|                                            |        |
|--------------------------------------------|--------|
| Produit $Eb_{760} = 179-181^{\circ}$ ..... | 50 gr. |
| Chlorhydrate de semicarbazide ...          | 50 gr. |
| Acétate de sodium cristallisé ...          | 50 gr. |

dans l'alcool éthylique.

On précipite ensuite par l'eau et on essore. On a environ 60 grammes d'un composé  $F = 204^{\circ}$  qui va être étudié.

Fractionnement du composé  $F = 204^{\circ}$ .

Par cristallisation dans l'alcool absolu on peut séparer deux corps : l'un,  $F = 209^{\circ}$  ( $212^{\circ}$  en tube scellé), dans la proportion de 80 %, l'autre, plus soluble,  $F = 198^{\circ}$  ( $201^{\circ}$  en tube scellé).

Analyse du produit  $F = 209^{\circ}$ .

*Dosage N* (Dumas).

Subst. = 0 gr. 124 ; V (Azote) = 22 cm<sup>3</sup> 8 ; t = 17° ;  
Ho — f = 750 mm.

|     |   |                                      |       |
|-----|---|--------------------------------------|-------|
| N % | } | trouvé .....                         | 21,36 |
|     |   | calculé pour $C_{10}H_{19}ON_3$ .... | 21,31 |

Analyse du produit  $F = 198^{\circ}$ .

*Dosage N* (Dumas).

Subst. = 0 gr. 144 ; V (Azote) = 21 cm<sup>3</sup> 6 ; t = 22° ;  
Ho — f = 742 mm.

|     |   |                                      |       |
|-----|---|--------------------------------------|-------|
| N % | } | trouvé .....                         | 21,35 |
|     |   | calculé pour $C_{10}H_{19}ON_3$ .... | 21,31 |

La formule  $C_{10}H_{19}ON_3$  est celle de la semicarbazone de la dihydrocamphorone  $C_9H_{16}O$  ; cette cétone pouvant exister sous deux formes stéréoisomères cis et trans, il est permis de penser que les produits obtenus correspondent à ces deux corps dont l'étude sera effectuée plus loin.

L'hydrogénation de la camphorone en présence de nickel Raney conduit donc à un mélange des deux dihydrocamphorones stéréoisomères ; cette opération ayant été effectuée en milieu neutre, nous l'avons reprise en milieu alcalin : les produits obtenus sont les mêmes et dans les mêmes proportions.

2) Hydrogénation de la pulégénone.

Avec la pulégénone les résultats sont exactement les mêmes que pour la camphorone ; il y a fixation d'une molécule d'hydrogène et formation, dans les mêmes proportions, d'un mélange des deux dihydrocamphorones stéréoisomères.

II

**Hydrogénation en présence de Platine catalytique.**

Le platine utilisé est préparé selon le procédé d'Adams et Schriener indiqué dans la première partie de ce travail. Diverses expériences ont été effectuées, soit en milieu alcoolique, soit en milieu acide acétique, sur 3 gr. 5 de cétone en présence d'1 gr. de catalyseur.

I. HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE.

a) *En milieu acide acétique*

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| Camphorone .....     | 3 gr. 5            |
| Platine .....        | 1 gr.              |
| Acide acétique ..... | 15 cm <sup>3</sup> |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 3                   | 238                                     |
| 1/4                 | 15                                      | »                   | 260                                     |
| 1/2                 | 26                                      | 1/2                 | 287                                     |
| »                   | 31                                      | »                   | 310                                     |
| 1                   | 58                                      | 4                   | 338                                     |
| »                   | 80                                      | »                   | 362                                     |
| 1/2                 | 100                                     | 1/2                 | 390                                     |
| »                   | 120                                     | »                   | 415                                     |
| 2                   | 142                                     | 5                   | 440                                     |
| »                   | 165                                     | »                   | 465                                     |
| 1/2                 | 187                                     | 1/2                 | 490                                     |
| »                   | 210                                     | »                   | 520                                     |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 6                   | 543                                     | 10                  | 797                                     |
| »                   | 570                                     | »                   | 798                                     |
| 1/2                 | 595                                     | 1/2                 | 802                                     |
| »                   | 620                                     | »                   | 803                                     |
| 7                   | 645                                     | 11                  | 804                                     |
| »                   | 665                                     | »                   | 805                                     |
| 1/2                 | 685                                     | 1/2                 | 805                                     |
| »                   | 710                                     | »                   | 806                                     |
| 8                   | 735                                     | 12                  | 807                                     |
| »                   | 755                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 773                                     | 13                  | 810                                     |
| »                   | 780                                     | »                   |                                         |
| 9                   | 790                                     | 14                  | 811                                     |
| »                   | 792                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 793                                     | 15                  | 812                                     |
| »                   | 796                                     |                     |                                         |

A partir de 812 centimètres cubes, le volume d'hydrogène absorbé cesse de croître.

Cette hydrogénation a été effectuée sur de la camphorone fraîchement régénérée de sa semicarbazone  $F = 197^{\circ}$  ; en opérant sur un produit préparé un an auparavant nous avons obtenu les résultats suivants :

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 200                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 4                   | 235                                     |
| 1                   | 35                                      | 1/2                 | 275                                     |
| 1/2                 | 70                                      | 5                   | 310                                     |
| 2                   | 95                                      | 1/2                 | 350                                     |
| 1/2                 | 130                                     | 6                   | 395                                     |
| 3                   | 165                                     |                     |                                         |

*b) En milieu alcoolique.*

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| Camphorone .....    | 3 gr. 5            |
| Platine .....       | 1 gr.              |
| Alcool absolu ..... | 15 cm <sup>3</sup> |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 665                                     |
| 1/4                 | 10                                      | »                   | 685                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 7                   | 705                                     |
| »                   | 40                                      | »                   | 735                                     |
| 1                   | 62                                      | 1/2                 | 755                                     |
| »                   | 85                                      | »                   | 775                                     |
| 1/2                 | 110                                     | 8                   | 780                                     |
| »                   | 135                                     | »                   | 785                                     |
| 2                   | 160                                     | 1/2                 | 787                                     |
| »                   | 185                                     | »                   | 790                                     |
| 1/2                 | 210                                     | 9                   | 792                                     |
| »                   | 240                                     | »                   | 799                                     |
| 3                   | 265                                     | 1/2                 | 800                                     |
| »                   | 300                                     | »                   | 802                                     |
| 1/2                 | 328                                     | 10                  | 806                                     |
| »                   | 355                                     | »                   |                                         |
| 4                   | 385                                     | 11                  | 810                                     |
| »                   | 415                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 445                                     | 12                  | 813                                     |
| »                   | 470                                     | »                   |                                         |
| 5                   | 500                                     | 13                  | 815                                     |
| »                   | 525                                     | »                   |                                         |
| 1/2                 | 555                                     | 14                  | 816                                     |
| »                   | 585                                     | »                   |                                         |
| 6                   | 610                                     | 15                  | 817                                     |
| »                   | 635                                     |                     |                                         |

A partir de la quinzième minute le volume d'hydrogène absorbé n'augmente plus.

Cette opération a été faite sur de la camphorone fraîchement régénérée de sa semicarbazone F = 197° ; un produit préparé un an auparavant nous a donné les résultats suivants :

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 1/2                 | 285                                     |
| 1/2                 | 30                                      | 4                   | 335                                     |
| 1                   | 70                                      | 1/2                 | 380                                     |
| 1/2                 | 110                                     | 5                   | 425                                     |
| 2                   | 150                                     | 1/2                 | 475                                     |
| 1/2                 | 195                                     | 6                   | 525                                     |
| 3                   | 240                                     |                     |                                         |

## 2. HYDROGÉNATION DE LA PULÉGÉNONE.

a) *En milieu acide acétique.*

Pulégénone ..... 3 gr. 5  
 Platine ..... 1 gr.  
 Acide acétique ..... 15 cm<sup>3</sup>

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 6                   | 400                                     |
| 1/4                 | 7                                       | »                   | 420                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 1/2                 | 438                                     |
| »                   | 30                                      | »                   | 455                                     |
| 1                   | 40                                      | 7                   | 475                                     |
| »                   | 60                                      | »                   | 480                                     |
| 1/2                 | 72                                      | 1/2                 | 508                                     |
| »                   | 85                                      | »                   | 525                                     |
| 2                   | 105                                     | 8                   | 542                                     |
| »                   | 122                                     | »                   | 557                                     |
| 1/2                 | 137                                     | 1/2                 | 575                                     |
| »                   | 155                                     | »                   | 590                                     |
| 3                   | 170                                     | 9                   | 605                                     |
| »                   | 190                                     | »                   | 615                                     |
| 1/2                 | 210                                     | 1/2                 | 625                                     |
| »                   | 230                                     | »                   | 630                                     |
| 4                   | 250                                     | 10                  | 635                                     |
| »                   | 270                                     | »                   | 640                                     |
| 1/2                 | 285                                     | 1/2                 | 642                                     |
| »                   | 305                                     | »                   | 644                                     |
| 5                   | 325                                     | 11                  | 645                                     |
| »                   | 340                                     | »                   | 647                                     |
| 1/2                 | 360                                     | 12                  | 650                                     |
| »                   | 380                                     |                     |                                         |

L'absorption de l'hydrogène se fait ensuite très lentement jusque vers 750 centimètres cubes.

La pulégénone ainsi étudiée avait été fraîchement régénérée de sa semicarbazone  $F = 184^{\circ}$ . En utilisant un produit préparé un an auparavant nous avons obtenu les résultats suivants :

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en $\text{cm}^3$ | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en $\text{cm}^3$ |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 0                   |                                       | 1/2                 | 185                                   |
| 1/2                 | 20                                    | 4                   | 225                                   |
| 1                   | 40                                    | 1/2                 | 265                                   |
| 1/2                 | 65                                    | 5                   | 300                                   |
| 2                   | 95                                    | 1/2                 | 335                                   |
| 1/2                 | 125                                   | 6                   | 375                                   |
| 3                   | 155                                   |                     |                                       |

*b) En milieu alcool éthylique.*

|                     |                  |
|---------------------|------------------|
| Pulégénone .....    | 3 gr. 5          |
| Platine .....       | 1 gr.            |
| Alcool absolu ..... | 15 $\text{cm}^3$ |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en $\text{cm}^3$ | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en $\text{cm}^3$ |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 0                   |                                       | 1/2                 | 465                                   |
| 1/4                 | 16                                    | »                   | 495                                   |
| 1/2                 | 35                                    | 5                   | 520                                   |
| »                   | 55                                    | »                   | 550                                   |
| 1                   | 77                                    | 1/2                 | 570                                   |
| »                   | 100                                   | »                   | 575                                   |
| 1/2                 | 123                                   | 6                   | 580                                   |
| »                   | 150                                   | »                   | 586                                   |
| 2                   | 175                                   | 1/2                 | 590                                   |
| »                   | 205                                   | »                   | 592                                   |
| 1/2                 | 233                                   | 7                   | 594                                   |
| »                   | 265                                   | »                   | 596                                   |
| 3                   | 298                                   | 1/2                 | 598                                   |
| »                   | 320                                   | »                   | 600                                   |
| 1/2                 | 347                                   | 8                   | 605                                   |
| »                   | 375                                   | »                   | 610                                   |
| 4                   | 405                                   | 9                   | 612                                   |
| «                   | 435                                   |                     |                                       |

Le volume d'hydrogène absorbé croît ensuite très lentement jusqu'à 750 centimètres cubes environ.

Cette expérience était effectuée sur de la pulégénone fraîchement régénérée de sa semicarbazone  $F = 184^{\circ}$  ; avec un produit préparé un an auparavant nous avons obtenu les résultats suivants :

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en $\text{cm}^3$ | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en $\text{cm}^3$ |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 0                   |                                       | 1/2                 | 275                                   |
| 1/2                 | 25                                    | 4                   | 315                                   |
| 1                   | 55                                    | 1/2                 | 365                                   |
| 1/2                 | 95                                    | 5                   | 410                                   |
| 2                   | 135                                   | 1/2                 | 455                                   |
| 1/2                 | 180                                   | 6                   | 500                                   |
| 3                   | 225                                   |                     |                                       |

### 3. INFLUENCE DE LA NATURE DU MILIEU SUR LA VITESSE D'HYDROGÉNATION.

L'hydrogénation est plus rapide en milieu alcoolique qu'en milieu acide acétique ; cependant la limite est sensiblement la même dans les deux cas.

### 4. COMPARAISON DE LA CAMPHORONE ET DE LA PULÉGÉNONE.

En présence de platine catalytique la camphorone et la pulégénone fixent des volumes d'hydrogène peu différents mais, dans les mêmes conditions, l'hydrogénation de la pulégénone est toujours plus lente.

D'autre part la pulégénone paraît moins altérable que son isomère ; on observe en effet des différences nettes dans la vitesse d'hydrogénation de la camphorone suivant qu'on utilise des échantillons de cétone préparée depuis peu ou assez longtemps avant l'expérience ; dans le cas de la pulégénone ces différences deviennent plus faibles.

## 5. PRODUITS D'HYDROGÉNATION.

En présence de platine catalytique l'hydrogénation de la camphorone ou de la pulégénone ne se borne pas à la fixation d'une molécule d'hydrogène, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu, à 622 centimètres cubes pour 3 grammes 5 dans les conditions de l'expérience ( $t = 20^{\circ}$ ,  $P = 760$ ) ; 800 centimètres cubes environ sont absorbés dans tous les cas.

Nous avons alors pratiqué :

a) Une hydrogénation ménagée de la camphorone et de la pulégénone, en solution alcoolique ou acétique, en arrêtant l'opération après fixation d'un volume de gaz correspondant à une molécule : le produit obtenu est une cétone car il se combine intégralement à la semicarbazide en donnant une semicarbazone. *L'hydrogène se fixe donc d'abord, dans tous les cas, sur la double liaison.*

b) Une réduction plus avancée de ces cétones en ajoutant à leur solution acétique ou alcoolique, au moment où l'hydrogénation ne se fait plus, une petite quantité de catalyseur : l'absorption d'hydrogène reprend alors pour s'arrêter assez rapidement ; après une nouvelle addition de platine, on arrive à fixer un volume de gaz correspondant à deux molécules. On pourrait penser que, dans ces conditions, l'on a obtenu l'alcool saturé  $C_9H_{18}O$  ; en fait le produit d'hydrogénation en contient très peu : en présence d'anhydride phtalique il donne seulement des traces de phtalate ; au cours de l'opération, il s'est formé principalement du carbure, phénomène observé assez souvent dans l'hydrogénation des cétones en présence de platine.

Nous avons hydrogéné de plus fortes quantités de camphorone et de pulégénone et constaté que les cétones saturées obtenues étaient différentes suivant les milieux utilisés.

1) *Hydrogénation de la camphorone.*

a) En milieu acide acétique :

150 grammes de cette cétone sont traités en trois opérations.  
On introduit dans l'appareil à hydrogénation :

|                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| Camphorone .....                 | 50 gr.              |
| Platine catalytique .....        | 5 gr.               |
| Acide acétique cristallisable... | 250 cm <sup>3</sup> |

et on agite.

On constate qu'avec une telle proportion de catalyseur il se fixe seulement un volume d'hydrogène correspondant à une molécule. Le produit de réduction est neutralisé par la soude, en refroidissant, et extrait à l'éther.

Par distillation on recueille 120 grammes d'un liquide,  $E_{b_{760}} = 179-181^{\circ}$ , sur lequel on fait agir le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium ; on obtient 150 grammes d'un composé  $F = 196^{\circ}$  qui est dissous dans l'alcool absolu ; par cristallisation il apparaît un seul corps,  $F = 198^{\circ}$  ( $201^{\circ}$  en tube scellé), identique à la semicarbazone de la cétone obtenue en petite quantité dans l'hydrogénation de la camphorone ou de la pulégénone en présence de nickel Raney ; c'est la semicarbazone d'une dihydrocamphorone qui sera étudiée plus loin.

b) En milieu alcoolique.

Dans l'appareil à hydrogénation on introduit :

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| Camphorone .....          | 50 gr.              |
| Platine catalytique ..... | 5 gr.               |
| Alcool absolu .....       | 250 cm <sup>3</sup> |

et on agite. On effectue trois opérations identiques.

Dans ces conditions il se fixe uniquement un volume d'hydrogène correspondant à une molécule. Le produit de réduction est extrait à l'éther et distillé ; on a 145 grammes d'un liquide  $E_b_{760} = 179-181^\circ$ . En présence de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il donne 160 grammes d'un composé,  $F = 207^\circ$ , qui est dissous dans l'alcool absolu ; par cristallisation il apparaît un seul corps,  $F = 209^\circ$  ( $212^\circ$  en tube scellé), qui est la semicarbazone d'une dihydrocamphorone déjà obtenue par hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de nickel Raney.

## 2) *Hydrogénation de la pulégénone.*

Les résultats sont exactement les mêmes que pour la camphorone : 50 grammes de pulégénone, en présence de 5 grammes de platine, fixent un volume d'hydrogène correspondant à une molécule en donnant suivant la nature du milieu l'une ou l'autre des cétones saturées isomères, semicarbazones  $F = 209^\circ$  et  $F = 198^\circ$ .

## III

### Hydrogénation en présence de platine-fer.

Paal et Windisch (1), les premiers, ont étudié l'influence des matières étrangères sur l'activité du platine réduit. Après eux, plusieurs auteurs ont repris cette question et examiné principalement les résultats obtenus en ajoutant au platine divers métaux en petite quantité.

En 1926 notamment, Faillebin (2) utilise un catalyseur préparé par réduction d'un mélange d'acide chloroplatinique et de

---

(1) PAAL et WINDISCH. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1913, t. 46, p. 4010.

(2) FAILLEBIN. — *Annales de Chimie*, 1925, 10<sup>e</sup> série, t. 4, p. 160 et 496.

chlorure ferrique et auquel il donne le nom de platine-fer. Il montre que de nombreuses cétones, hydrogénées en présence de ce produit, donnent l'alcool correspondant, alors que, par le platine pur, il se fait plutôt le carbure.

Nous avons essayé l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone, dissoutes dans l'acétate d'éthyle, en présence de platine-fer.

#### PRÉPARATION DU PLATINE-FER.

On mélange :

|                                                                                                         |                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Résidu sec d'évaporation (à 40 % de platine) d'une solution chlorhydrique d'acide chloroplatinique..... | 10 gr.             |
| Eau distillée .....                                                                                     | 10 cm <sup>3</sup> |
| Solution de chlorure ferrique à 30 % .....                                                              | 3 cm <sup>3</sup>  |
| Solution commerciale de formol à 40 %/o.....                                                            | 7 gr.              |

On refroidit fortement et on ajoute 10 grammes de soude pure en solution aqueuse saturée ; le noir de platine précipite et entraîne les composés du fer qui sont sous forme gélatineuse. Le mélange est abandonné à lui-même 24 heures puis filtré.

#### I. HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE.

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Camphorone .....       | 3 gr. 5            |
| Platine-fer .....      | 1 gr.              |
| Acétate d'éthyle ..... | 15 cm <sup>3</sup> |

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | 12                  | 173                                     |
| 1/4                 |                                         | 13                  | 185                                     |
| 1/2                 |                                         | 14                  | 207                                     |
| 3/4                 | 4                                       | 15                  | 219                                     |
| 1                   | 8                                       | 16                  | 227                                     |
| »                   | 14                                      | 17                  | 238                                     |
| 1/2                 | 20                                      | 18                  | 247                                     |
| »                   | 23                                      | 19                  | 257                                     |
| 2                   | 28                                      | 20                  | 263                                     |
| »                   | 33                                      | 21                  | 270                                     |
| 1/2                 | 37                                      | 22                  | 278                                     |
| »                   | 41                                      | 23                  | 285                                     |
| 3                   | 45                                      | 24                  | 291                                     |
| »                   | 54                                      | 25                  | 298                                     |
| 4                   | 62                                      | 26                  | 305                                     |
| »                   | 68                                      | 27                  | 312                                     |
| 5                   | 77                                      | 28                  | 318                                     |
| »                   | 85                                      | 30                  | 338                                     |
| 6                   | 95                                      | 35                  | 355                                     |
| »                   | 98                                      | 40                  | 375                                     |
| 7                   | 105                                     | 45                  | 398                                     |
| 8                   | 118                                     | 52                  | 415                                     |
| 9                   | 134                                     | 57                  | 460                                     |
| 10                  | 147                                     | 60                  | 470                                     |
| 11                  | 160                                     |                     |                                         |

L'hydrogène se fixe ensuite très lentement et il y a arrêt vers 550 centimètres cubes.

## 2. HYDROGÉNATION DE LA PULÉGÉNONE.

Pulégénone ..... 3 gr. 5

Platine-fer ..... 1 gr.

Acétate d'éthyle ..... 15 cm<sup>3</sup>

| Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> | Temps<br>en minutes | Hydrogène absorbé<br>en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------|
| 0                   |                                         | »                   | 118                                     |
| 1/4                 |                                         | 9                   | 126                                     |
| 1/2                 |                                         | 10                  | 142                                     |
| 3/4                 | 2                                       | 11                  | 148                                     |
| 1                   | 7                                       | 12                  | 161                                     |
| »                   | 10                                      | 13                  | 176                                     |
| 1/2                 | 12                                      | 14                  | 190                                     |
| »                   | 15                                      | 15                  | 198                                     |
| 2                   | 18                                      | 16                  | 205                                     |
| »                   | 22                                      | 17                  | 213                                     |
| 1/2                 | 25                                      | 18                  | 220                                     |
| »                   | 29                                      | 19                  | 228                                     |
| 3                   | 33                                      | 20                  | 235                                     |
| »                   | 42                                      | 21                  | 243                                     |
| 4                   | 49                                      | 22                  | 250                                     |
| »                   | 55                                      | 23                  | 258                                     |
| 5                   | 64                                      | 24                  | 265                                     |
| »                   | 70                                      | 25                  | 271                                     |
| 6                   | 80                                      | 30                  | 305                                     |
| »                   | 88                                      | 35                  | 330                                     |
| 7                   | 95                                      | 40                  | 350                                     |
| »                   | 102                                     | 50                  | 380                                     |
| 8                   | 111                                     | 60                  | 400                                     |

Le volume d'hydrogène absorbé croît ensuite très lentement jusqu'aux environs de 540 centimètres cubes.

### 3. RÉSULTATS.

En présence de platine-fer, la camphorone et la pulégénone fixent seulement une molécule d'hydrogène en donnant exclusivement une cétone saturée ; en effet, le produit obtenu se combine intégralement à la semicarbazide et il y a formation d'une semicarbazone,  $F = 209^{\circ}$  ( $212^{\circ}$  en tube scellé), identique au même dérivé de la cétone obtenue par hydrogénation au platine pur en milieu neutre. Nous remarquons d'autre part que la pulégénone est réduite plus lentement que son isomère.

IV

**Conclusions sur l'hydrogénation catalytique de la camphorone  
et de la pulégénone.**

Des résultats précédents nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

**1. AU POINT DE VUE DU CATALYSEUR.**

Des divers catalyseurs utilisés dans les mêmes proportions, c'est le platine qui permet l'hydrogénation la plus rapide ; le nickel Raney présente cependant l'avantage d'être moins coûteux et, à condition d'en employer une assez forte quantité, les résultats deviennent excellents ; avec le platine-fer les vitesses sont nettement plus faibles.

Dans tous les cas, l'hydrogène se fixe d'abord sur la double liaison ; d'ailleurs le nickel Raney et le platine-fer ne permettent pas de dépasser le stade cétone. En présence de platine pur, on arrive au carbure mais la réduction se fait alors beaucoup plus difficilement et exige de grosses quantités de catalyseur.

Les métaux catalytiques apparaissent ici à nouveau comme les agents d'hydrogénation spécifiques de la fonction éthylénique.

**2. AU POINT DE VUE DU pH DU MILIEU.**

Le pH du milieu influe non seulement sur la vitesse d'hydrogénation, mais aussi sur la structure du produit de réduction.

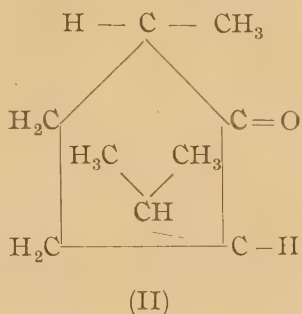
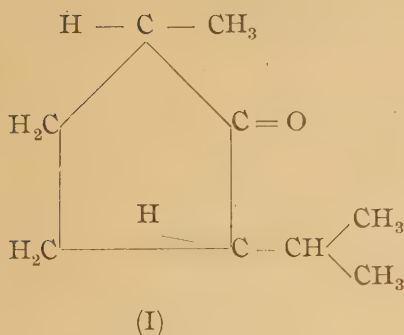
En effet, en milieu neutre ou alcalin, on obtient principalement, quel que soit le catalyseur utilisé, l'une des deux dihydrocamphorones alors que l'hydrogénation en milieu acide conduit à l'autre isomère ; nous verrons plus loin que la première possède la structure trans, la deuxième la forme cis, ce qui est en accord avec les vues de Skita.

### 3. COMPARAISON DE LA CAMPHORONE ET DE LA PULÉGÉ- GÉNONE.

Pour ces deux isomères l'allure générale des courbes d'absorption de l'hydrogène en fonction du temps est identique. Mais, dans les mêmes conditions, la pulégénone s'hydrogène toujours plus lentement ; nous avons constaté aussi que cette cétone se conservait mieux que son isomère. Ceci est en accord avec sa structure, une double liaison étant normalement plus stable si elle est intranucléaire que si elle est seulement nucléaire. Néanmoins les différences sont assez faibles.

#### V

#### Dihydrocamphorones cis (I) et trans (II) (1).



Nous avons vu précédemment comment l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de divers catalyseurs permettait d'obtenir deux cétones saturées isomères ou dihydrocamphorones, de formule  $C_9H_{16}O$ , purifiées par passage à l'état de semicarbazone.

Nous allons étudier les cétones obtenues par hydrolyse des semicarbazones  $F = 198^\circ$  et  $F = 209^\circ$ .

(1) R. CALAS. — C. R., 1938, t. 206, p. 59.

I. DIHYDROCAMPHORONE RETIRÉE DE LA SEMICARBAZONE

F = 198°.

Hydrolyse de la semicarbazone.

On introduit dans un ballon :

|                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| Semicarbazone F = 198°.     | 100 gr.             |
| Acide oxalique cristallisé. | 300 gr.             |
| Eau .....                   | 500 cm <sup>3</sup> |

On chauffe quelques minutes et on entraîne\* à la vapeur d'eau la cétone qui s'est formée ; on extrait ensuite à l'éther, neutralise la solution éthérée au bicarbonate et, par distillation, on obtient 70 grammes de produit Eb<sub>14</sub> = 70° que nous appellerons dihydrocamphorone [A].

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable, dont les constantes physiques seront examinées plus loin, comparative-ment à celles de son isomère. Nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés.

Dérivés de la dihydrocamphorone [A].

a) *Semicarbazone.*

Ce composé a été préparé à partir de la dihydrocamphorone régénérée elle-même de la semicarbazone F = 198° ; nous avons pu constater ainsi que l'hydrolyse n'a pas amené d'isomérisation de la cétone : le produit obtenu fond en effet à 198° (201° en tube scellé). C'est une poudre blanche micro-cristalline, très peu soluble dans les divers solvants organiques ; son analyse a été indiquée précédemment.

b) *Oxime.*

On fait réagir sur la cétone le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de soude selon la technique d'Auwers (1) :

---

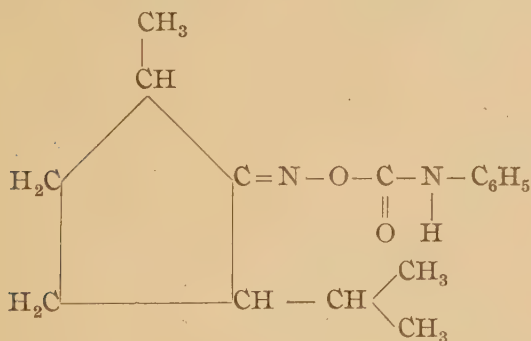
(1) VON AUWERS. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 604.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit :

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| Dihydrocamphorone [A] .....        | 10 gr.              |
| Chlorhydrate d'hydroxylamine ..... | 15 gr.              |
| Soude .....                        | 4 gr.               |
| Alcool .....                       | 250 cm <sup>3</sup> |

On chauffe une heure au bain-marie bouillant. On étend ensuite d'eau et on fait une extraction à l'éther. La solution étherée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau, séchée par le sulfate de sodium et distillée. On obtient 8 grammes de produit Eb<sub>15</sub> = 118-119° qui se solidifie difficilement en donnant des cristaux fusibles à 76-77°.

c) *Carbanilidoxime.*



Dans un erlenmeyer on introduit 5 grammes d'oxime, F = 76-77°, en solution dans l'éther de pétrole absolu et on ajoute 5 grammes d'isocyanate de phényle. Au bout d'un quart d'heure on voit apparaître des aiguilles blanches fusibles à 124-125°. On les fait recristalliser dans le mélange benzène-éther de pétrole : le point de fusion s'élève à 142° et n'est pas modifié par de nouvelles cristallisations.

Analyse. — *Dosage N* (Dumas) :

Subst. = 0 gr. 123 ; V (Azote) = 11 cm<sup>3</sup> 3 ; t = 24° ;

Ho — f = 742 mm.

|                     |                                                                                  |       |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| N $\frac{0}{100}$ } | trouvé .....                                                                     | 10,30 |
|                     | calculé pour C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..... | 10,21 |

## 2. DIHYDROCAMPHORONE RETIRÉE DE LA SEMICARBAZONE

F = 209°.

100 grammes de semicarbazone F = 209° sont hydrolysés par l'acide oxalique suivant la technique indiquée plus haut ; on obtient 70 grammes de cétone Eb<sub>14</sub> = 70° que nous appellerons dihydrocamphorone [B].

C'est un liquide incolore d'odeur agréable, identique à celle de son isomère ; comme pour ce dernier nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés.

### a) *Semicarbazone.*

Par action de la semicarbazide sur la dihydrocamphorone [B] régénérée de la semicarbazone F = 209° (212° en tube scellé), on repasse à ce même composé ; il n'y a donc pas eu isomérisation au moment de l'hydrolyse.

C'est une poudre blanche micro-cristalline, encore moins soluble que son isomère dans les solvants organiques ; son analyse a été indiquée précédemment.

### b) *Oxime.*

Traitée par l'hydroxylamine selon le procédé d'Auwers, la dihydrocamphorone [B] donne une oxime Eb<sub>16</sub> = 117°. Ce dérivé, après plusieurs années, n'a pas cristallisé.

c) *Carbanilidoxime*.

En présence d'isocyanate de phényle, l'oxime Eb<sub>16</sub> = 117° se transforme en carbanilidoxime. On a des aiguilles blanches fusibles à 139° après plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène (1/10) et d'éther de pétrole (9/10).

Analyse. — Dosage N (Dumas).

Subst. = 0 gr. 1015 ; V (Azote) = 9 cm<sup>3</sup> 2 ; t = 24° ;  
Ho — f = 742 mm.

|     |   |                                                                                  |       |
|-----|---|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| N % | { | trouvé .....                                                                     | 10,16 |
|     |   | calculé pour C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..... | 10,21 |

3. PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DES DIHYDROCAMPBORONES OBTENUES.

La dihydrocamphorone peut exister sous deux formes stéréoisomères cis et trans suivant que les radicaux méthyle et isopropyle sont du même côté ou de part et d'autre du plan de la molécule. Ayant obtenu les deux cétones isomères, nous allons essayer de déterminer leur structure respective en examinant leurs constantes physiques ainsi que leur vitesse d'oximation.

a) *Constantes physiques*.

Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous :

|                                                        | Dihydrocamphorones    |                       |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                        | [A]                   | [B]                   |
| Eb <sub>766</sub> <sup>0</sup> .....                   | 179°7                 | 179°8                 |
| D <sub>24,5</sub> <sup>24,5</sup> .....                | 0,8880                | 0,8871                |
| D <sub>4</sub> <sup>24,5</sup> .....                   | 0,8871                | 0,8862                |
| n <sub>D<sub>20</sub> 24,5</sub> <sup>24,5</sup> ..... | 1,43821               | 1,43801               |
| n <sub>D<sub>20</sub> 358</sub> <sup>24,5</sup> .....  | 1,44815               | 1,44795               |
| $\frac{\Delta n}{D}$ .....                             | 112. 10 <sup>-4</sup> | 112. 10 <sup>-4</sup> |

| Dihydrocamphorones                |        |        |
|-----------------------------------|--------|--------|
|                                   | [A]    | [B]    |
| R.M. trouvée .....                | 41,44  | 41,47  |
| R.M. calculée pour                |        |        |
| $C_9H_{16}O$ .....                | 41,57  | 41,57  |
| Viscosité $\eta_{24,5}$ ctp. .... | 0,1563 | 0,1577 |
| Tension superficielle             |        |        |
| $\gamma_{24,5}$ dynes/cm. ....    | 31,1   | 31,2   |
| Parachor trouvé .....             | 372    | 373    |
| Parachor calculé pour             |        |        |
| $C_9H_{16}O$ .....                | 369    | 369    |

Nous constatons que les constantes de ces deux isomères sont excessivement voisines. Faisons cependant deux remarques :

1) Les densités et indices sont plus forts, la réfraction moléculaire est plus faible pour le corps [A] que pour l'isomère [B] ; la règle d'Auwers conférerait donc au premier la structure *cis*, le second étant l'isomère *trans*.

2) L'étude de la viscosité, plus grande pour le composé [B], lui ferait attribuer également la forme *trans*.

b) *Etude des vitesses d'oximation des dihydrocamphorones [A] et [B].*

La réaction de l'hydroxylamine sur une cétone est une réaction réversible, qui n'est pas instantanée, et dont la vitesse dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels le facteur stérique, comme l'ont indiqué, après Kehrman (1889) qui fut le premier à signaler ce fait, Haller et ses collaborateurs ; Cornubert, en particulier, a montré que l'influence du facteur stérique est prédominante puisque certaines cétones polysubstituées ne donnent pas d'oxime. En dehors de ces cas limites, où une accumulation

de radicaux empêche complètement la réaction, il en est pour lesquels l'influence n'est marquée que par une diminution de la vitesse. Petrenko Kritchenko (1) a entrepris le premier l'étude quantitative de l'empêchement stérique relative à la formation des oximes ; Vavon (2) et ses élèves ont poursuivi cette étude ainsi que Ruzicka (3) ; enfin Anziani (4) a cherché les conditions les plus favorables à l'étude des vitesses d'oximation.

Il faut remarquer qu'à la réaction principale se superpose une réaction de décomposition de l'hydroxylamine, très faible il est vrai, mais qui, suivant les conditions, amène des perturbations dans le calcul de la constante de vitesse.

#### Mode opératoire.

Guidé par le travail d'Anziani, nous avons adopté le mode opératoire suivant, pour lequel la « vitesse de réaction devient beaucoup plus grande que celle de démolition de l'hydroxylamine » (Anziani).

On prépare :

- 1) Une solution alcoolique normale de cétone (1 gr. 40 pour 10 cm<sup>3</sup>) ;
- 2) Une solution aqueuse normale de chlorhydrate d'hydroxylamine (6 gr. 95 pour 100 cm<sup>3</sup>) ;
- 3) Une solution aqueuse normale de soude.

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> on introduit :

5 cm<sup>3</sup> de solution (1)

5 cm<sup>3</sup> d'eau

et l'on complète à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'alcool à 80°.

(1) PETRENKO KRITCHENKO. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1901, t. 34, p. 1702.

(2) VAVON et IVANOFF. — *C. R.*, 1923, t. 177, p. 453.

(3) RUZICKA. — *Helv. Ch. Acta*, 1932, t. 15, p. 8.

(4) ANZIANI. — *Thèse de Sciences*, Nancy, 1936.

On met dans un autre ballon de 50 cm<sup>3</sup> :

10 cm<sup>3</sup> de solution (2)

10 cm<sup>3</sup> de solution (3)

et l'on complète avec de l'alcool à 80°.

On porte les deux ballons un quart d'heure dans un thermostat réglé à 40°, puis on mélange leur contenu ; on prélève 10 cm<sup>3</sup> du mélange et on note cet instant comme origine des temps.

La prise d'essai de 10 cm<sup>3</sup>, étendue de 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, est dosée avec une solution d'acide chlorhydrique N/20 en présence de bleu de bromophénol. De nouveaux prélèvements sont effectués et dosés à des intervalles déterminés.

Vitesse d'oximation de la dihydrocamphorone [A].

à t = 40°

$$\theta \text{ en minutes} \quad \text{ClH N/20 en cm}^3 \quad K = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{V_0 - V}{V} \quad (1)$$

| <hr/> | <hr/> | <hr/>    |
|-------|-------|----------|
| 0     | 19,8  |          |
| 40    | 18,9  | [0,0011] |
| 170   | 17,6  | 0,00073  |
| 250   | 16,4  | 0,00085  |
| 295   | 15,7  | 0,00088  |
| 490   | 13,4  | 0,00090  |

$$K \text{ moyen} = 0,00084$$

en éliminant la première mesure qui s'écarte beaucoup trop des suivantes.

(1) Un essai de calcul de constante de vitesse nous a montré que c'est l'équation du deuxième ordre :  $K = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{V_0 - V}{V}$  qui représente le mieux les faits.

$V_0$  = nombre de cm<sup>3</sup> de ClH N/20 au temps zéro

$V$  = » » ClH N/20 au temps  $\theta$

Vitesse d'oximation de la dihydrocamphorone [B]

à  $t = 40^{\circ}$

| $t$ en minutes | ClH N/20 en $\text{cm}^3$ | $K = \frac{1}{t} \frac{V_0 - V}{V}$ |
|----------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0              | 20                        |                                     |
| 40             | 19,1                      | 0,0011                              |
| 170            | 16,5                      | 0,0012                              |
| 250            | 14,9                      | 0,0013                              |
| 295            | 12,4                      | 0,0010                              |
| 490            | 12,1                      | 0,0010                              |

$$K \text{ moyen} = 0,00112$$

Rapport des constantes de vitesse :

$$\frac{K \text{ dihydrocamphorone [B]}}{K \text{ dihydrocamphorone [A]}} = 1,33$$

c) *Structure des dihydrocamphorones obtenues.*

Nous constatons que la formation d'oxime est plus rapide à partir de la dihydrocamphorone [B] que de l'isomère [A]. D'après nos connaissances sur l'empêchement stérique, il convient d'attribuer à la cétone [B] la structure trans, à la cétone [A] la forme cis.

Comme nous l'avons vu, l'étude de la viscosité et l'application de la règle d'Auwers confirment cette conclusion.

Enfin l'isomère [B] se forme en majeure partie dans l'hydrogénation catalytique de la camphorone ou de la pulégénone en milieu neutre ou alcalin, alors que la dihydrocamphorone [A] est obtenue en milieu acide. D'après la règle de Skita, cette dernière doit être la cétone cis, le composé [B] ayant la forme trans.

Ce faisceau de constatations concordantes permet de conclure que le corps [A] est la dihydrocamphorone cis, le corps [B] la dihydrocamphorone trans. Ce point de vue sera d'ailleurs confirmé plus loin.

# DIHYDROCAMPHORONE

|                                                                                       | <i>Ebullition</i> | <i>Semicarbazone</i> | <i>Oxime</i>                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------------------|
| <i>Blanc</i> : synthèse .....                                                         | 180°              | F = 204°             | liquide                          |
| <i>Bouveault et Locquin</i> : synthèse .....                                          | 181°              | F = 210°             | liquide, Eb <sub>22</sub> = 127° |
| <i>Mar'ine</i> : synthèse .....                                                       | 180-181°          | F = 206°             |                                  |
| <i>Perkin (Junior)</i> : synthèse .....                                               | 180°              | F = 203°             |                                  |
| <i>Semmler</i> : oxydation du dihydrocamphorol.                                       | 184-185°          | F = 196-197°         | F = 79°                          |
| <i>Wallach</i> : oxydation du dihydropulégénol ..                                     | 184-185°          | F = 194°             | F = 77-78°                       |
| <i>Wallach</i> : oxydation du dihydrocamphorol..                                      | 184-185°          | F = 198°             | F = 71-72°                       |
| <i>Wallach</i> : réduction du nitrosochlorure de l'apofenchène.....                   |                   | F = 197-198°         | F = 78°                          |
| <i>Godchot et Taboury</i> : hydrogénation de la camphorone par le nickel à 180° ..... | 182-183°          | F = 197-198°         | F = 78°                          |
| <i>Calas</i> : dihydrocamphorone cis.....                                             | 179°7             | F = 198°             | F = 77°                          |

Divers auteurs ont obtenu par des méthodes différentes, des composés cétoniques correspondant à la dihydrocamphorone. Nous avons groupé dans le tableau ci-contre les propriétés ainsi que le mode d'obtention de ces corps.

De la comparaison de ces résultats avec les nôtres, il ressort que la dihydrocamphorone de synthèse est vraisemblablement constituée, au moins en majeure partie, par l'isomère trans ; dans tous les autres cas c'est l'isomère cis qui se forme.

## CHAPITRE III

### HYDROGÉNATION DES DIHYDROCAMPBORONES

#### CIS ET TRANS

L'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de métaux catalytiques a permis d'obtenir les deux cétones saturées ou dihydrocamphorones isomères cis et trans, mais, quel que soit le catalyseur, il n'a pas été possible de parvenir aux alcools. Nous avons alors entrepris la réduction de chaque dihydrocamphorone par le sodium et l'éther aqueux d'une part, le sodium et l'alcool absolu d'autre part.

#### I. — Hydrogénation de la dihydrocamphorone cis.

##### I. PAR LE SODIUM ET L'ÉTHER AQUEUX.

Suivant la méthode déjà décrite, 37 grammes de cétone sont hydrogénés par 35 grammes de sodium en milieu éthéro-aqueux saturé de bicarbonate de sodium. Le produit de la réduction, fractionné au vide, donne :

- a) 3 gr. de fractions  $Eb_{15} = 75^{\circ}$
- b) 27 gr. d'un produit  $Eb_{15} = 76^{\circ}$
- c) 3 gr.       "       "        $Eb_{15} = 77-78^{\circ}$

Les points d'ébullition suffisamment bas nous font penser que l'hydrogénation est incomplète. En effet le produit moyen ne se combine pas à l'anhydride phtalique et seule une faible partie des 3 grammes  $Eb_{15} = 77-78^{\circ}$  donne l'ester phtalique.

On reprend la réduction sur les 27 grammes  $Eb_{15} = 76^{\circ}$  en solution étherée plus concentrée et en augmentant les proportions de sodium.

Dans ces conditions un tiers environ de la cétone est hydrogéné ; le produit de réduction se combine à l'anhydride phtalique en donnant un composé  $F = 82^{\circ}$  qui est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole ; on sépare ainsi une fraction  $F = 114^{\circ}$  (1/3 environ) sous la forme de beaux rhomboèdres réfringents, et une fraction beaucoup plus soluble,  $F = 84^{\circ}$  (2/3 environ), en micro-cristaux. Ces composés sont les esters des dihydrocamphorols précédemment étudiés. Ils ont même forme cristalline, même point de fusion, et les alcools qu'on en retire oxydés par l'acide chromique, donnent une même dihydrocamphorone, semicarbazone  $F = 198^{\circ}$ .

Ces alcools sont donc les isomères cis et trans dérivés de la cétone cis.

## 2. HYDROGÉNATION PAR L'ALCOOL ABSOLU ET LE SODIUM.

14 grammes de cétone sont hydrogénés par 20 grammes de sodium et 150 centimètres cubes d'alcool absolu.

On retire 10 grammes de produit  $Eb_{15} = 84^{\circ}$  qui se combinent à l'anhydride phtalique en donnant les deux phtalates  $F = 114^{\circ}$  et  $F = 84^{\circ}$  dans les mêmes proportions qu'au (1<sup>o</sup>).

## II. — Hydrogénation de la dihydrocamphorone trans.

### I. PAR LE SODIUM ET L'ÉTHÉR AQUEUX.

37 grammes de cétone sont hydrogénés par 35 grammes de sodium en milieu éthéro-aqueux saturé de bicarbonate de sodium.

On retire :

- a) 3 gr. de produits  $Eb_{15} < 78^{\circ}$
- b) 20 gr. d'un produit  $Eb_{15} = 79^{\circ}$
- c) 8 gr.       »       »  $Eb_{15} = 82-83^{\circ}$

La fraction moyenne ne se combine pas entièrement à l'anhydride phtalique, alors que l'estérification est à peu près totale pour la fraction  $Eb_{15} = 82-83^{\circ}$ .

D'après ces résultats, la cétone considérée semble plus facile à hydrogéner que son isomère cis.

L'ester phtalique est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. On sépare ainsi deux composés : l'un  $F = 114^{\circ}$  (1/3 environ), l'autre  $F = 84^{\circ}$  (2/3 environ).

Le produit  $F = 114^{\circ}$  est en tous points identique à celui obtenu dans les hydrogénations précédentes : par saponification il permet d'isoler un dihydrocamphorol présentant les propriétés du dihydrocamphorol cis correspondant à la cétone cis. Il donne d'ailleurs naissance, par oxydation chromique, à cette cétone, semicarbazone  $F = 198^{\circ}$ .

Le composé  $F = 84^{\circ}$  est le phtalate acide du dihydrocamphorol trans issu de la cétone cis : l'alcool qu'on en retire conduit également par oxydation à cette cétone, semicarbazone  $F = 198^{\circ}$ .

## 2. HYDROGÉNATION PAR L'ALCOOL ABSOLU ET LE SODIUM.

14 grammes de cétone sont hydrogénés par 20 grammes de sodium et 150 centimètres cubes d'alcool absolu.

On retire 11 grammes de produit  $Eb_{15} = 84^{\circ}$  qui se combinent à l'anhydride phtalique et on obtient, dans les mêmes proportions qu'au (1<sup>o</sup>), les phtalates  $F = 114^{\circ}$  et  $F = 84^{\circ}$  identiques aux précédents.

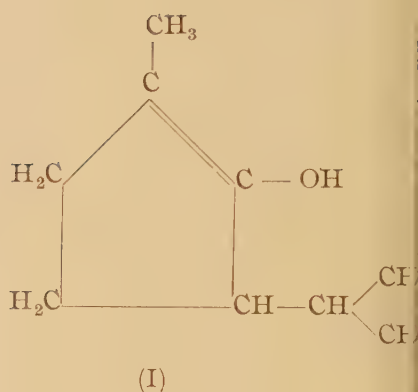
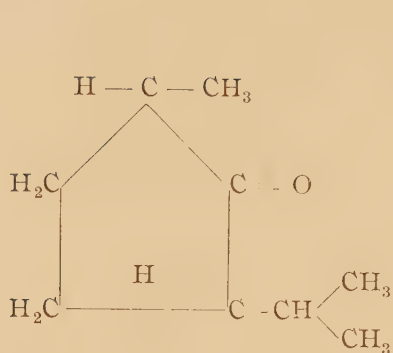
EN CONCLUSION : l'hydrogénation des deux dihydrocamphorones cis et trans conduit dans tous les cas à un mélange de deux dihydrocamphorols stéréoisomères cis et trans correspondant tous les deux à la cétone cis.

## CHAPITRE IV

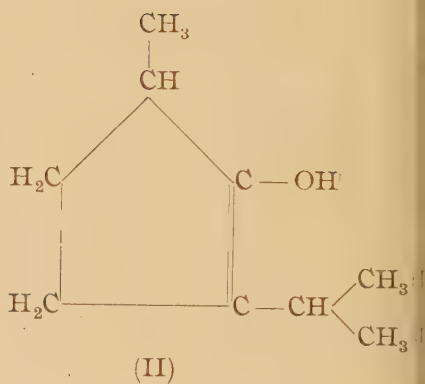
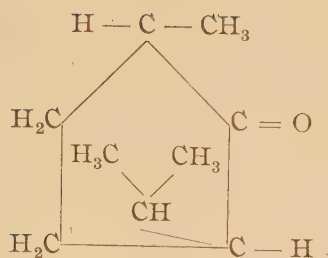
### TRANSPOSITION DE LA DIHYDROCAMPHORONE TRANS EN SON ISOMÈRE CIS

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous ne sommes pas parvenu, quel que soit le procédé utilisé, à obtenir les alcools dérivés de la dihydrocamphorone trans ; en effet, par réduction, celle-ci donne toujours les alcools correspondant à la cétone cis qui paraît donc être la plus stable.

Si nous considérons les dihydrocamphorones cis et trans nous voyons qu'elles possèdent deux formes énoliques communes (I) et (II).



ou



A partir de l'énol ou de ses dérivés le retour à la cétone se fera dans la forme la plus stable.

Or dans certains cas les organo-magnésiens sont de bons agents d'énolisation. Cette action a été mise en évidence pour

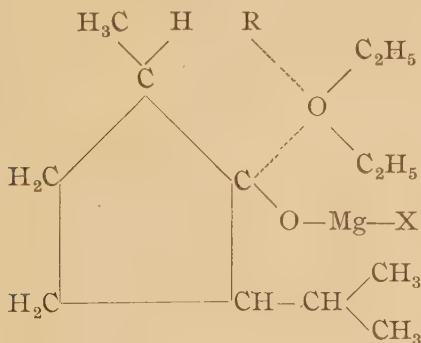
la première fois par Grignard et Savard (1) sur la pulégone, et par Mme Bredt-Savelsberg (2) sur le camphre ; ces auteurs remarquent en effet que l'addition d'organo-magnésiens à ces cétones donnait lieu à la formation d'un hydrocarbure et qu'après hydrolyse on retrouvait une quantité importante de cétone initiale : ceci ne peut s'expliquer que par la formation d'énol. Grignard et Savard purent d'ailleurs isoler le benzoate d'énol de la pulégone et même l'énol libre.

En présence des organo-magnésiens les dihydrocamphorones donnent une certaine proportion d'énol que nous avons dosée.

## I. — Enolisation des dihydrocamphorones

### I. MÉCANISME DE L'ÉNOLISATION.

La théorie sur les complexes oxonium-éthéro-organo-magnésiens, présentée par Grignard (3), permet de supposer que les dihydrocamphorones, en présence d'une solution étherée d'organo-magnésien, peuvent donner le complexe ci-dessous



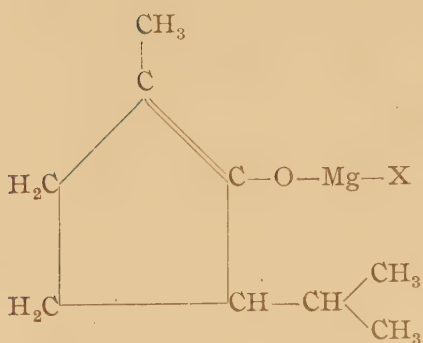
susceptible de se dédoubler en libérant l'oxyde d'éthyle ; le radical R restant séparé du reste de la molécule se stabilise

(1) GRIGNARD et SAVARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. 35, p. 1081.

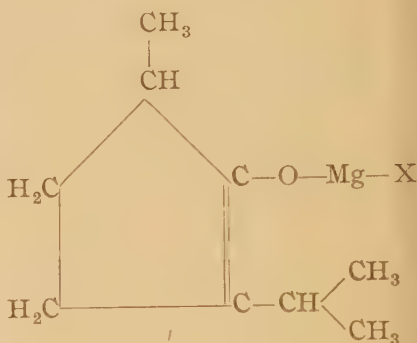
(2) Mme BREDT-SAVELSBERG. — *Journ. Prakt. Chem.*, 1924, t. 107, p. 65.

(3) GRIGNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926 (conférence à la Société Chimique de France).

alors grâce à la cession d'un atome d'hydrogène par le composé cétonique : il se dégage un hydrocarbure saturé et il reste l'énolate magnésien-mixte (I) ou (II).



(I)



(II)

De la quantité de carbure dégagé on peut déduire la proportion d'énol formé.

## 2. MESURE DU TAUX D'ÉNOLISATION.

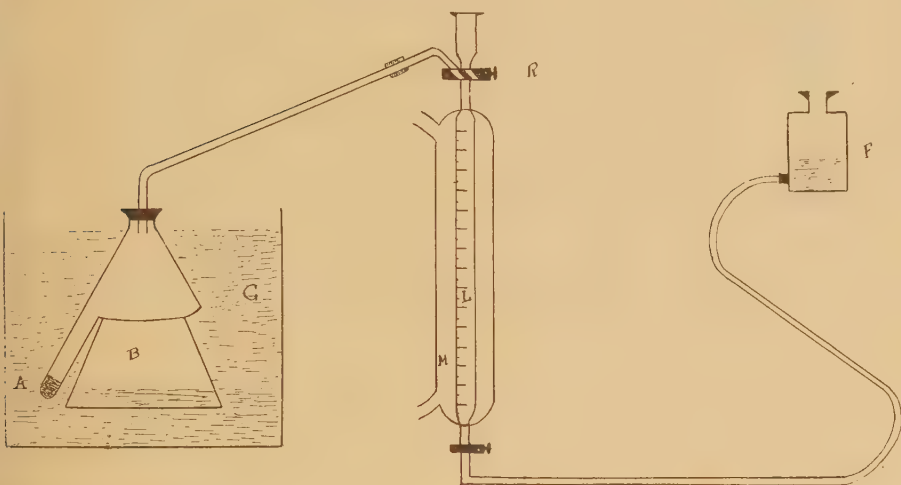
Blanchon (1) a fait une étude systématique des phénomènes d'énolisation par les organo-magnésiens. Il résulte de ses observations que la proportion des réactifs, leur concentration et la durée de la réaction n'influent pas sur le résultat final.

Guidé par ce travail, nous avons évalué la proportion d'énol donné par les dihydrocamphorones cis et trans en présence de bromure d'isopropylmagnésium.

(1) BLANCHON. — *Thèse d'Université*, Lyon, 1930.

a) *Technique.*

1) Appareil utilisé pour le dosage des oxhydriles par les organo-magnésiens.



A : Ampoule renfermant la solution magnésienne.

B : Récipient contenant la solution étherée de la cétone à étudier.

R : Robinet à trois voies permettant de faire communiquer L<sub>1</sub> avec B et avec l'atmosphère.

L : Burette graduée remplie d'eau.

F : Flacon contenant de l'eau et servant à amener avant la lecture les gaz contenus en L<sub>1</sub> à la pression atmosphérique.

M : Manchon thermostatique.

2) Mode opératoire.

0 gr. 176 de substance sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et introduits dans la fiole conique B. Dans un petit ballon on a préparé le bromure d'isopropylmagnésium (2 gr. 4 de magnésium pour 12 gr. 5 de bromure d'isopropyle et 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre).

On prélève rapidement 10 cm<sup>3</sup> de la solution d'organo-magnésien que l'on introduit dans l'ampoule A de la fiole conique. On bouche B, on établit la communication avec L, puis avec l'air au moyen du robinet R. On amène le niveau d'eau en L au zéro, puis on ferme la communication avec l'air. En inclinant la fiole conique on fait arriver en B le réactif de Grignard. Le propane se dégage rapidement, mais une partie reste en solution dans l'éther. On plonge alors B dans un récipient à 35°; quand le volume gazeux a sensiblement doublé, on ferme R et on immerge la fiole dans une cuve thermostatique. Après demi-heure, l'équilibre de température étant obtenu, on rétablit la communication entre B et L : le niveau remonte dans la burette ; on fait une lecture rapide dès qu'il est constant.

On a ainsi le volume de gaz saturé de vapeur d'éther à la température considérée.

Soit Vt cm<sup>3</sup> de gaz à t°.

Le volume Vo du gaz dans les conditions normales est :

$$V_0 = V_t \frac{H_0 - (F + f)}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

où H<sub>0</sub> = pression atmosphérique,

F = tension de la vapeur d'éther à t°,

f = » » » d'eau »

Le pourcentage x d'énol est alors :

$$x \% = \frac{V_0 \times M \times 100}{V_M \times p}$$

où M = poids moléculaire de la cétone étudiée

p = poids de cétone mis en réaction

V.M. = 22.400 cm<sup>3</sup>

Nous avons contrôlé cette technique en effectuant deux mesures : l'une avec de l'eau, l'autre avec de l'alcool absolu ; les résultats ont été, en pour cent de composé hydroxylé :

Alcool : 100

Eau : 99,5

b) *Résultats.*

1) Enolisation de la dihydrocamphorone cis.

$p = 0 \text{ gr. } 176$  ;  $t = 22^{\circ}$  ;  $Ht = 767 \text{ mm.}$  ;  $Ho = 764 \text{ mm. } 1$  ;

$F = 450 \text{ mm.}$  ;  $f = 19 \text{ mm. } 6$  ;  $Vt = 135 \text{ cm}^3$  ;

$Vo = 48 \text{ cm}^3$

% d'énol = 17,2

2) Enolisation de la dihydrocamphorone trans.

$p = 0 \text{ gr. } 176$  ;  $t = 22^{\circ}$  ;  $Ht = 767 \text{ mm.}$  ;  $Ho = 764 \text{ mm. } 1$  ;

$F = 450 \text{ mm.}$  ;  $f = 19 \text{ mm. } 6$  ;  $Vt = 145 \text{ cm}^3$  ;

$Vo = 52 \text{ cm}^3$

% d'énol = 18,5

3. TRANSPOSITION DE LA DIHYDROCAMPBORONE TRANS.

L'énolisation des dihydrocamphorones est donc importante. Nous avons effectué cette réaction sur de plus fortes quantités de chaque cétone et décomposé les combinaisons organo-magnésiennes. Les produits résultant de ces décompositions se combinent à la semicarbazide ;

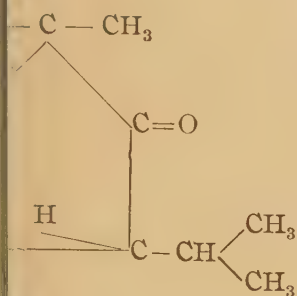
1<sup>o</sup> La semicarbazone obtenue à partir de la cétone cis ainsi traitée fond à  $198^{\circ}$  comme la semicarbazone de la cétone initiale.

2<sup>o</sup> La semicarbazone obtenue dans le cas de la cétone trans peut être fractionnée, dans l'alcool absolu, en deux composés :

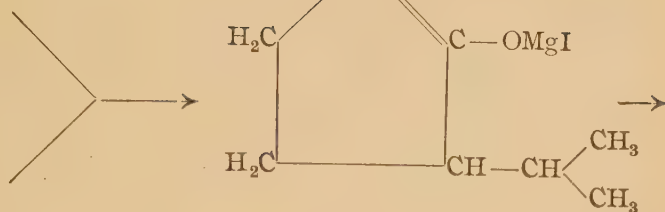
l'un,  $F = 209^{\circ}$ , comme la semicarbazone de la cétone initiale, l'autre,  $F = 198^{\circ}$ , comme la semicarbazone de la cétone cis, ce dernier dans la proportion de 15 % environ, ce qui correspond sensiblement à la quantité d'énol qui s'est formée au cours de l'opération.

La forme énolique donne donc la cétone cis et cette dernière est bien la plus stable.

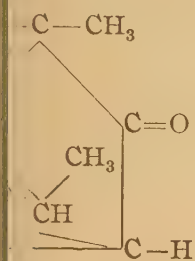
---



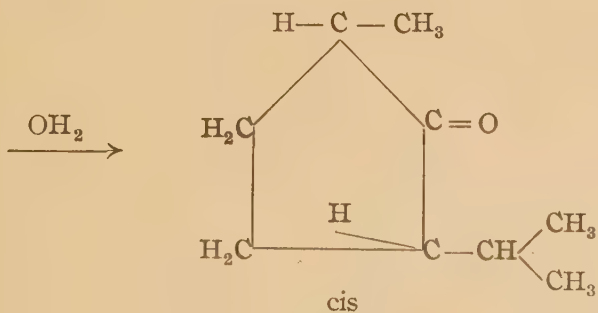
is

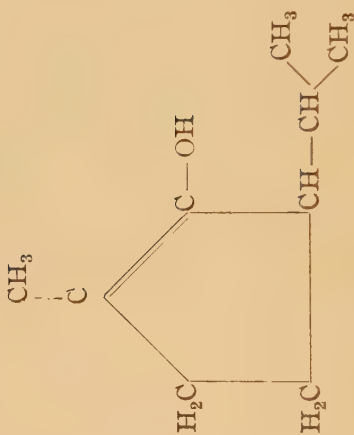
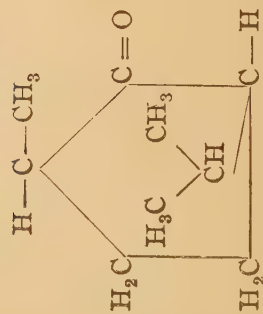
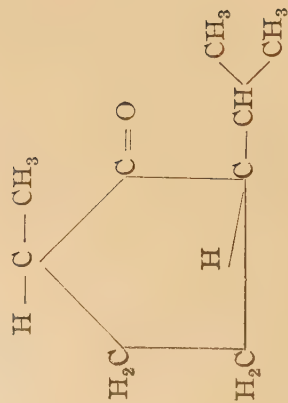


Forme I  
ou son isomère

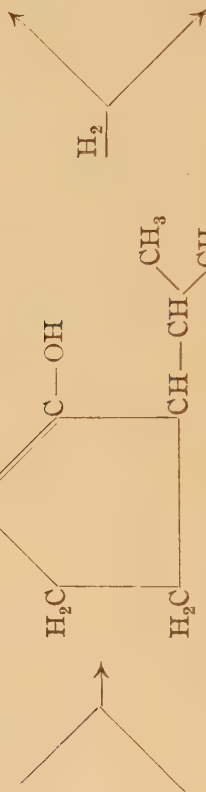


ans

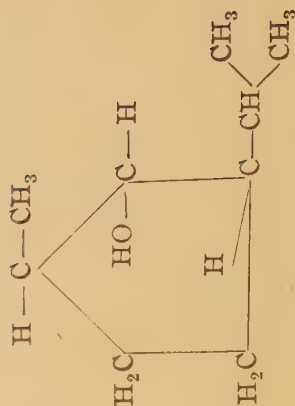
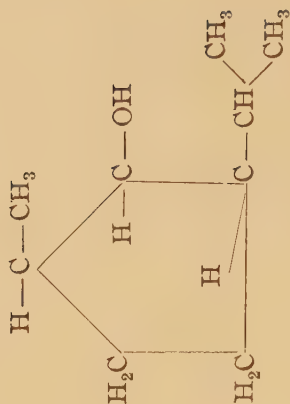




Forme (1)  
ou son isomère



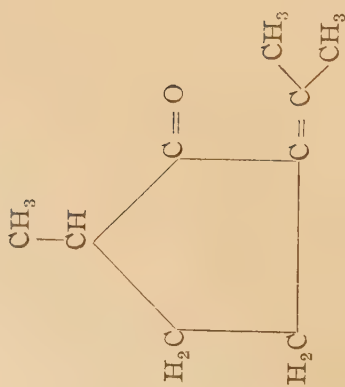
ou



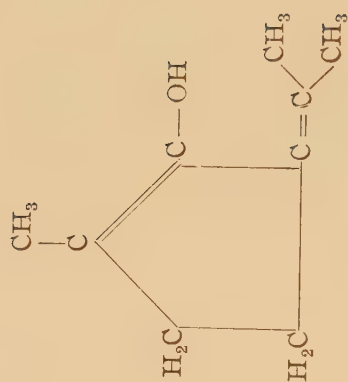
## II. — Hypothèse sur le mécanisme des hydrogénations considérées

Les résultats précédents permettent d'émettre une hypothèse sur le mécanisme des diverses hydrogénations étudiées dans la deuxième partie de notre travail.

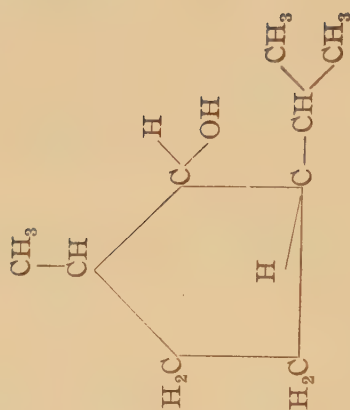
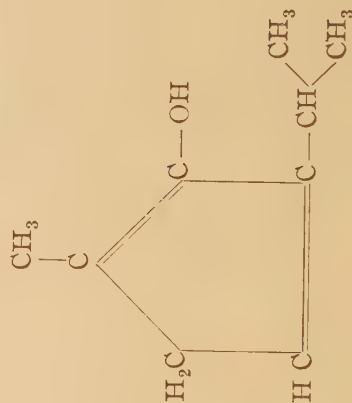
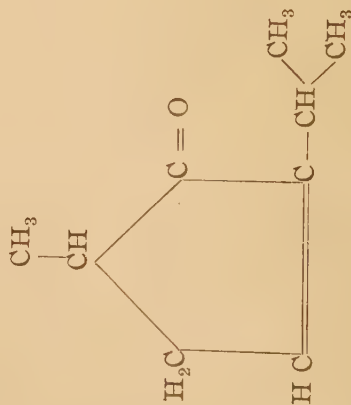
1° L'hydrogénation des deux dihydrocamphorones cis et trans soit par le sodium et l'alcool absolu, soit par le sodium et l'éther aqueux, donne toujours les alcools correspondant à la cétone cis ; l'explication en est facile si l'on admet que la réduction est précédée d'une énoisation : la liaison éthylénique se sature et le radical méthyle ou isopropyle qui lui correspond [forme (I) ou (II)] s'oriente vers sa position la plus stable. Nous avons vu en étudiant l'énoisation par les organo-magnésiens que la forme stable est celle où les deux radicaux sont en cis.



↑



↑



2<sup>o</sup> L'obtention des mêmes dihydrocamphorols à partir de la camphorone ou de la pulégénone s'expliquerait d'une manière analogue.

Nous avons ici un nouvel argument en faveur de l'hydrogénation de la forme énolique : la camphorone ou la pulégénone, par le sodium et l'éther aqueux, donnent un mélange de *deux alcools saturés et pas d'alcool non saturé ni de dihydrocamphorone*. Ceci ne peut être dû à un excès d'hydrogène puisqu'on retrouve en fin d'opération une partie de camphorone ou de pulégénone inaltérée.

Il faudrait donc admettre que la double liaison et le carbonyle sont réduits *simultanément* et avec *la même facilité* ; or, en présence de métaux catalytiques, nous avons constaté qu'il *n'en était pas ainsi*, la fonction éthylénique s'hydrogénant très rapidement et le groupement cétone peu ou pas du tout.

Si l'on suppose la formation préalable d'un énol, soit, ici, d'un alcool diénique, les fonctions non saturées deviennent *de même nature* et *s'hydrogènent sensiblement avec la même facilité* (1), d'où obtention d'alcools saturés sans produits intermédiaires.

Les radicaux méthyle et isopropyle s'orientent l'un par rapport à l'autre dans la position la plus stable, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu, la position *cis*.

---

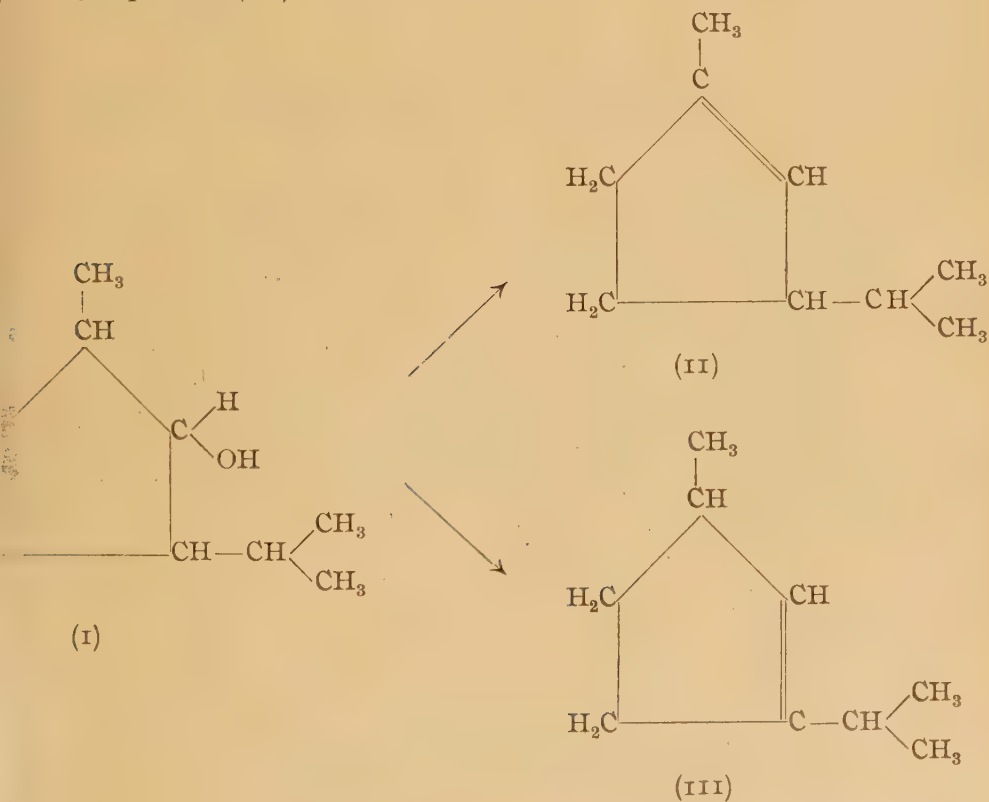
(1) La double liaison intranucléaire est réduite plus lentement que la double liaison nucléaire, mais la différence des vitesses est faible (deuxième partie, chapitre II).



## CHAPITRE IV

### DÉSHYDRATATION des DIHYDROCAMPHOROLS OBTENUS, STRUCTURE DE LA CÉTONE CORRESPONDANTE.

Par perte d'une molécule d'eau le 2-méthyl-5-isopropylcyclopentanol (I) peut donner théoriquement soit le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_1$ -cyclopentène (II), soit le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_2$ -cyclopentène (III).



Semmler et Schoeller (1) ont réalisé cette opération par l'acide oxalique ; ils obtiennent un produit Eb = 144-146° ( $D^{20} = 0,801$ ,  $n_{5893}^{18} = 1,4478$ ), qu'ils pensent être un mélange des carbures (II) et (III). Par déshydratation en présence de chlorure de zinc, MM. Godchot et Taboury (2) ont un composé Eb = 143-145° ( $D^{18} = 0,786$ ,  $n_{5893}^{18} = 1,4465$ ) qui, d'après eux, est également un mélange.

Nous avons réalisé la déshydratation par l'anhydride phtalique des deux dihydrocamphorols cis et trans décrits précédemment. Après avoir exposé le détail de nos expériences nous montrerons comment les résultats obtenus viennent confirmer nos conclusions sur la structure cis de la cétone qui correspond à ces alcools.

### I. — Déshydratation du dihydrocamphorol cis.

Dix grammes d'anhydride phtalique sont introduits dans un ballon surmonté d'une colonne à distillation et muni d'une ampoule à brome. On chauffe au bain d'huile à 130-140°, puis on fait arriver lentement par l'ampoule 5 grammes de dihydrocamphorol cis régénéré de son phtalate acide F = 114°. Il distille un mélange d'eau et de carbure qui est condensé et recueilli.

Sur le distillat on fait une extraction à l'éther, on sèche sur du sulfate de sodium et on chasse l'éther. Il reste 4 grammes d'un composé qui, après rectification, présente les constantes physiques suivantes :

$$\text{Eb}_{757} = 138-139^{\circ}$$

$$D_4^{18} = 0,7935$$

$$n_{5893}^{18} = 1,44354$$

---

(1) SEMMLER et SCHOELLER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 236.

(2) GODCHOT et TABOURY. — *C. R.*, 1913, t. 156, p. 471.

|                    |   |                                |       |
|--------------------|---|--------------------------------|-------|
| <i>Réfraction</i>  | { | trouvée .....                  | 41,47 |
| <i>moléculaire</i> |   | calculée pour $C_9H_{16}$ .... | 41,10 |

*Viscosité*  $\eta_{19} = 0,724$  centipoises

*Tension superficielle*  $\gamma_{18} = 27,8$  dynes/cm.

|                 |   |                               |     |
|-----------------|---|-------------------------------|-----|
| <i>Parachor</i> | { | trouvé .....                  | 358 |
|                 |   | calculé pour $C_9H_{16}$ .... | 349 |

Afin de savoir si ce produit est un corps pur ou un mélange de carbures nous préparons son nitrosochlorure :

#### NITROSOCHLORURE.

##### *Préparation.*

Dans un erlenmeyer de petite capacité on introduit :

Carbure  $Eb_{757} = 138^0$  ..... 4 gr.

Nitrite d'éthyle ..... 4 gr.

Acide acétique ..... 4 gr.

On refroidit dans la glace et on ajoute lentement 12 grammes d'acide chlorhydrique. Après une demi-heure, on observe la formation d'un corps solide qui est essoré rapidement et mis à cristalliser dans l'alcool méthylique où il est peu soluble. Par évaporation il se dépose un seul dérivé,  $F = 119^0$  (en tube scellé). *Le carbure correspondant est donc un corps pur.*

##### *Analyse. — Dosage du chlore.*

Le nitrosochlorure est dissous à chaud dans un excès connu de soude alcoolique N/10. On ajoute une certaine quantité d'alcool éthylique et on dose la soude qui n'a pas réagi par l'acide sulfurique N/10 en présence de phénolphtaléine.

Subst. = 0 gr. 18

NaOH N/10 = 20 cm<sup>3</sup>

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 = 10 cm<sup>3</sup> 5

|           |   |                                                       |       |
|-----------|---|-------------------------------------------------------|-------|
| d'où Cl % | { | trouvé .....                                          | 18,73 |
|           |   | calculé pour C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NOCl .... | 18,78 |

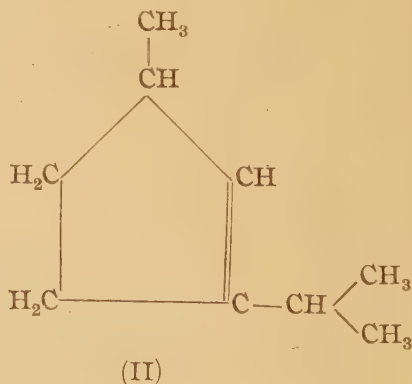
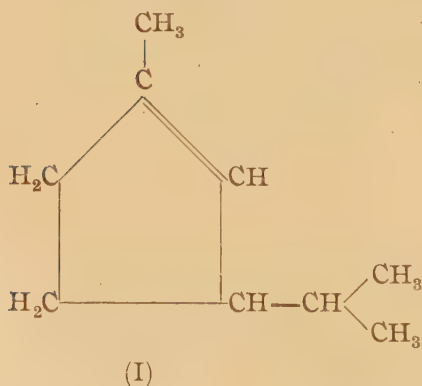
# NITROLPIPÉRIDIDE.

On prépare ce composé en faisant réagir la quantité calculée de pipéridine sur le nitrosochlorure en suspension dans l'alcool méthylique.

Le nitrolpipéridide passe en solution et se dépose, par évaporation de l'alcool, sous forme de belles aiguilles blanches F = 161° (en tube scellé ou sur le mercure).

## STRUCTURE DE CE CARBURE.

D'après ses dérivés cristallisés, ce carbure peut être considéré comme le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_1$ -cyclopentène (I).



En effet, le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_2$ -cyclopentène (II), qui est susceptible de se former également dans la déshydratation du dihydrocamphorol, possède des dérivés cristallisés très différents : Wallach, qui en a bien déterminé la constitution, a préparé son nitrosochlorure fusible à 75° après cristallisation dans l'alcool éthylique et le nitrolpipéridide correspondant  $F = 106^\circ$ .

Nous avons donc certainement affaire au 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_1$ -cyclopentène, obtenu pour la première fois à l'état de pureté. Il ne nous a pas été possible de déterminer sa structure d'une autre manière, étant donné la difficulté de préparer les dihydrocamphorols purs en forte quantité.

## II. — Déshydratation du dihydrocamphorol trans.

La déshydratation du dihydrocamphorol trans régénéré de son phthalate acide  $F = 84^\circ$  a été effectuée de la manière indiquée pour son isomère cis.

10 grammes d'alcool ont permis d'obtenir 8 grammes d'un carbure  $Eb_{757} = 138^\circ$ . En présence de nitrite d'éthyle et d'acide chlorhydrique, ce composé a donné uniquement un nitrosochlorure  $F = 119^\circ$  (en tube scellé) qui, par action sur la pipéridine, fournit un nitrolpipéridide  $F = 161^\circ$ .

La déshydratation des deux dihydrocamphorols étudiés conduit donc à un seul et même carbure : le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_1$ -cyclopentène.

## III. — Structure de la cétone correspondant aux dihydrocamphorols étudiés.

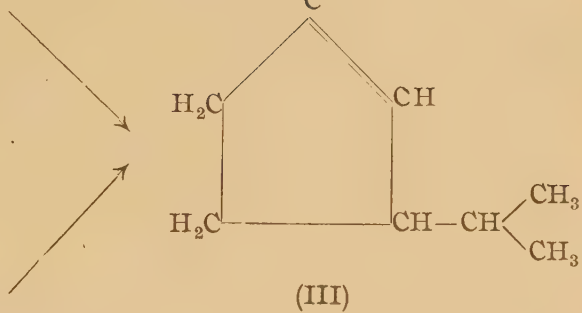
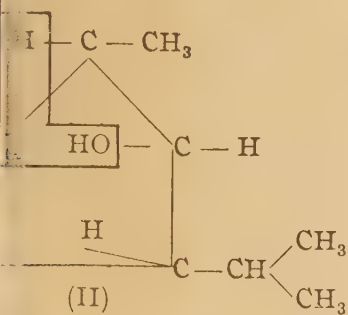
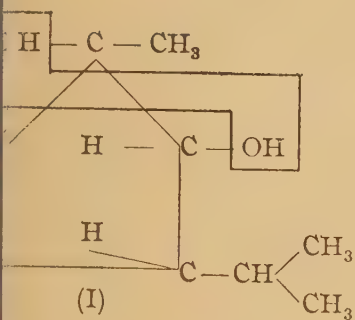
Dans les chapitres précédents, nous avons été amené à indiquer que les deux dihydrocamphorols obtenus dérivait d'une même cétone possédant la structure cis, c'est-à-dire dans laquelle les radicaux méthyle et isopropyle sont situés d'un même côté du plan du cycle. La déshydratation de ces alcools permet de confirmer cette constitution.

Notre raisonnement sera basé sur le fait qu'il se forme dans les deux cas un seul et même carbure.

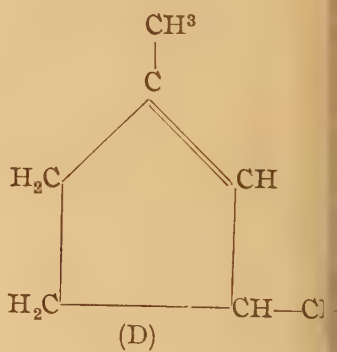
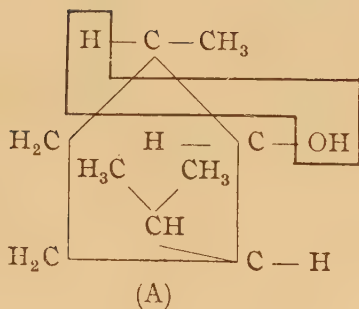
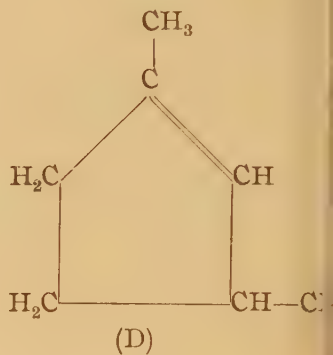
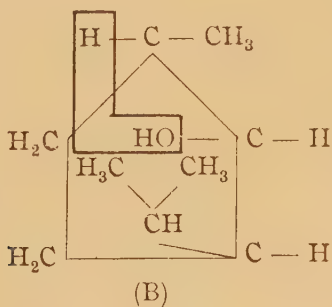
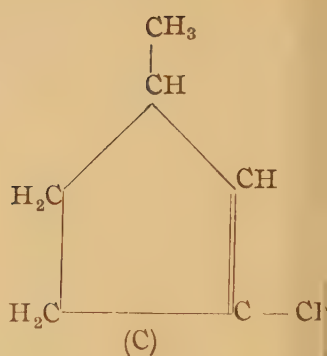
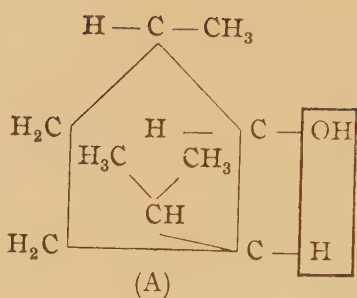
Ceci, qui s'explique pour les alcools issus de la cétone cis, serait beaucoup plus difficile à admettre pour les dérivés de la cétone trans. Envisageons en effet les deux hypothèses :

#### I. LES ALCOOLS DÉRIVENT DE LA DIHYDROCAMPHORONE CIS.

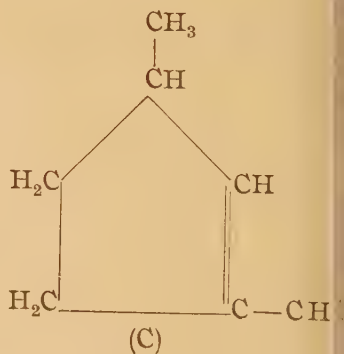
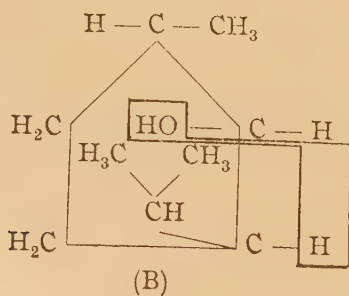
En examinant la situation des atomes d'hydrogène en (2) et (5), on voit qu'ils sont situés tous les deux à la même distance de l'oxhydrile dans le cas du cis comme dans le cas du trans. Il n'existe donc pas de position favorisée pour la déshydratation ; celle-ci sera commandée seulement par le degré de labilité des atomes d'hydrogènes en (2) et (5), degré différent du fait qu'ils sont liés à des atomes de carbone ne supportant pas tous les deux un même radical substituant. Or les deux dihydrocamphorols considérés donnent le même carbure : le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_1$ -cyclopentène.



cis  
élimination



trans  
élimination



## 2. LES ALCOOLS DÉRIVENT DE LA DIHYDROCAMPHORONE TRANS.

Ici, la situation respective des atomes d'hydrogène en (2) et (5) n'est plus la même par rapport à l'oxhydrile suivant que ce groupement est d'un côté ou de l'autre du plan du cycle.

La déshydratation se fera à partir de l'hydrogène en (2) dans le cas de l'alcool que nous appellerons [A] et à partir de l'hydrogène en (5) dans le cas de l'alcool [B]. On aura soit le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta^2$ -cyclopentène [C], soit le 1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta^4$ -cyclopentène [D].

C'est ce qui doit se passer si l'on admet la cis-élimination. Ce principe, longtemps indiscuté, a été critiqué par plusieurs auteurs qui ont montré quelques exemples d'élimination en trans.

Si l'on applique le principe de la trans-élimination à la déshydratation des alcools considérés, on voit que l'alcool [A] doit donner le carbure [D], l'alcool [B] l'isomère [C], c'est-à-dire l'inverse de ce que l'on obtenait dans le cas précédent.

*Mais, que l'élimination se fasse en cis ou en trans, on doit obtenir deux carbures différents. Or, nous avons constaté que les deux dihydrocamphorols étudiés conduisaient à un seul et même carbure. Il est donc permis d'attribuer à la cétone qui leur correspond la structure cis.*

Ce raisonnement serait sans valeur si la différence de labilité des atomes d'hydrogène en (2) et (5) était telle que le même doive toujours se combiner à l'oxhydrile quelle que soit sa position par rapport à ce groupement. Ceci paraît peu vraisemblable, les radicaux méthyle et isopropyle qui leur correspondent étant de nature chimique analogue.



## TROISIÈME PARTIE

---

Transposition moléculaire  
par déshydratation pinacolique.

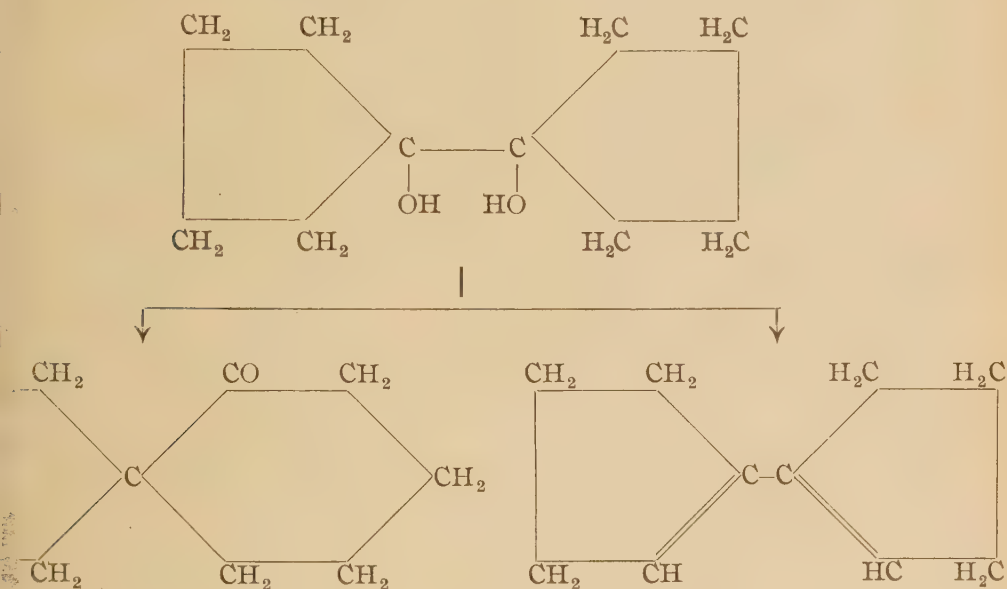
Passage du cycle en  $C_5$  au cycle en  $C_6$

---



Divers auteurs ont signalé le passage du cycle en  $C_5$  au cycle en  $C_6$  par déshydratation pinacolique.

En 1889, Meiser (1) observe que, sous l'action de l'acide sulfurique dilué, la pinacone de la cyclopentanone (1-1'-dioxy-1-1'-dicyclopentyle) donne une pinacoline, la 2-2'-tetraméthylène-cyclohexanone. Il y a en même temps formation d'un carbure  $C_{10}H_{24}$  (1-1'- $\Delta_1$ - $\Delta_1'$ -dicyclopentène) provenant de l'élimination de deux molécules d'eau.



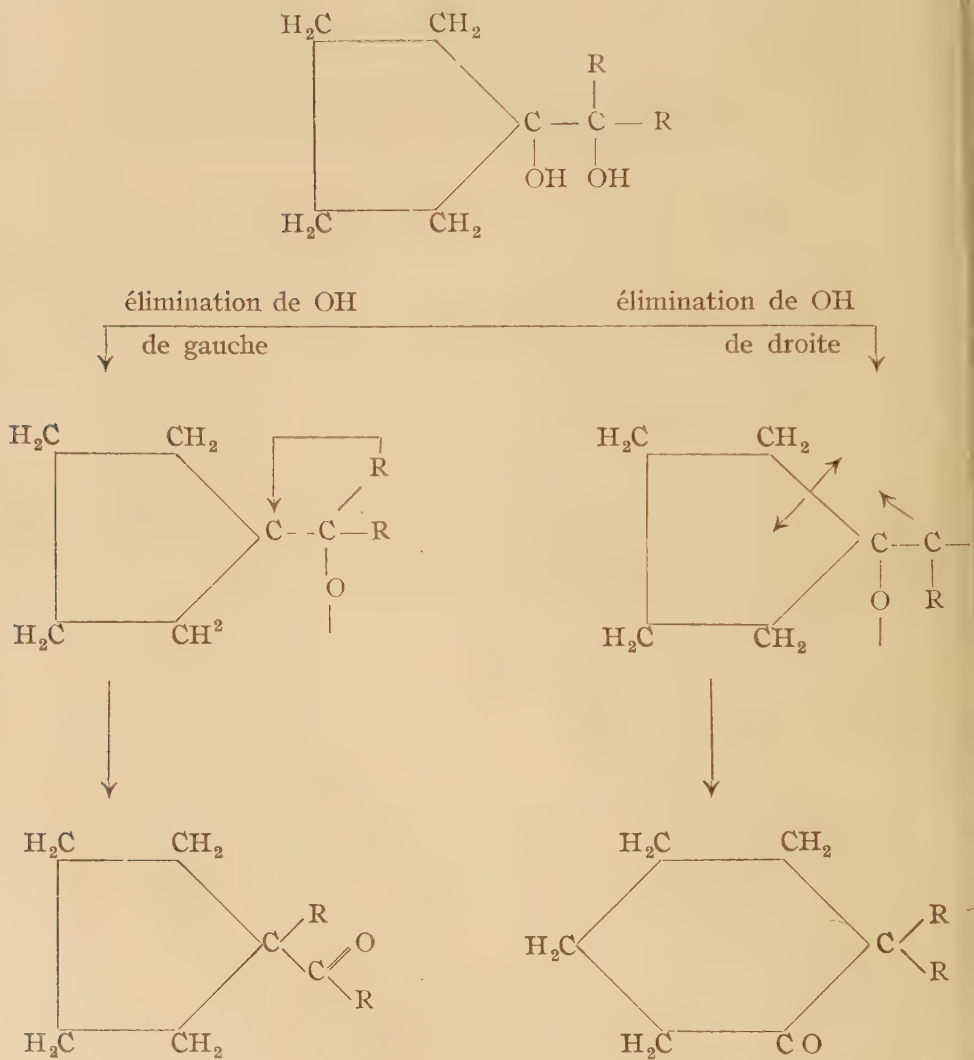
En 1912, MM. Godchot et Taboury (2) déshydratent l' $\alpha$ -cyclopentylcyclopentanol en présence de chlorure de zinc et obtiennent un mélange de carbures, le 1-cyclopentyl- $\Delta_1$ -cyclopentène et la 9-10-octaline, ainsi que l'a montré Hüchel (3) en 1930.

(1) MEISER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1889, t. 32, p. 2055.

(2) GODCHOT et TABOURY. — *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1625.

(3) HÜCKEL. — *Ann. Chem.*, 1930, t. 477, p. 131.

Meerwein et ses collaborateurs, à partir de diverses pinacones cyclopentaniques, ont en général un mélange de deux cétones dont les proportions respectives varient avec la nature du radical R.



a) Avec  $R = (-CH_3)$ , Meerwein et Unkel (1) obtiennent uniquement la 2-2-diméthylcyclohexanone.

b) Avec  $R = (-C_2H_5)$ , Meerwein et Probst (2) indiquent qu'il y a formation de 90 % de cétone dérivant du cyclopentane, le 1-éthyl-1-propionylcyclopentane et 10 % de 2-2-diéthylcyclohexanone.

c) Avec  $R = (-C_3H_7)$ , Meerwein et Kremers (3) trouvent 36 % de cétone cyclopentanique et 64 % de cétone cyclohexanique.

d) Avec  $R = (-C_6H_5)$ , Meerwein et Probst (4) ont uniquement la 2-2-diphénylcyclohexanone.

Tarbouriech (5) et Meerwein (6) ont établi que dans la série cyclohexanique, pour  $R = (-CH_3)$ , la déshydratation permettait d'obtenir un tiers de cétone transposée en  $C_7$  pour deux tiers de cétone non transposée en  $C_6$  et une quantité de carbure non négligeable. M. Godchot et Mlle Cauquil (7), étudiant cette opération lorsque le noyau cyclohexanique comporte une substitution (radical méthyle en 3 ou en 4), ont montré que le produit de déshydratation renferme environ 60 % de carbure et seulement 40 % de composés cétoniques ; de plus, la cétone transposée en  $C_7$  se forme en quantité assez faible : son poids ne dépasse pas le dixième de la masse cétonique.

Nous avons voulu voir quelle serait l'influence d'une substitution dans le noyau cyclopentanique. Les positions (3) et (4) étant les plus favorables pour qu'il y ait transposition, comme l'ont montré M. Godchot et Mlle Cauquil dans la série cyclohexanique, nous avons étudié la déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

---

(1) MEERWEIN et UNKEL. — *Ann. Chem.*, 1910, t. 376, p. 152.

(2) MEERWEIN et PROBST. — *Ann. Chem.*, 1913, t. 396, p. 225.

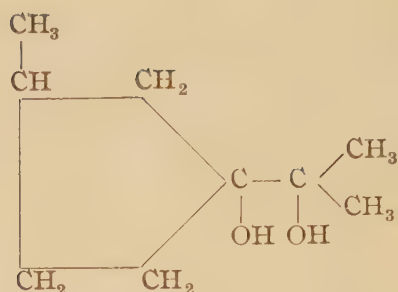
(3) MEERWEIN et KREMERS. — *Ann. Chem.* 1919, t. 419, p. 159.

(4) MEERWEIN et PROBST. — *Ann. Chem.*, 1913, t. 396, p. 225.

(5) TARBOURIECH. — *Thèse de Sciences*, Paris, 1912.

(6) MEERWEIN. — *Ann. Chem.*, 1913, t. 396, p. 200.

(7) GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — *C. R.*, 1937, t. 204, p. 733.



Notre étude sera ainsi divisée :

Chapitre I. — Préparation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

Chapitre II. — Déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

Chapitre III. — Synthèse de la 2-2-4-triméthylcyclohexanone.

---

## CHAPITRE PREMIER

### OBTENTION DE LA 3-METHYLCYCLOPENTYLISOPROPYL- PINACONE.

La matière première utilisée pour cette synthèse a été la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) préparée par cyclisation de l'acide  $\beta$ -méthyladipique, comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce travail.

Nous étudierons successivement les diverses opérations qui nous ont conduit à la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

1° Action du cyanure de potassium sur la 3-méthylcyclopentanone.

2° Hydrolyse du nitrile.

3° Estérification de l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 par l'alcool méthylique.

4° Etude des deux esters méthyliques stéréoisomères formés et des acides correspondants.

5° Obtention de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

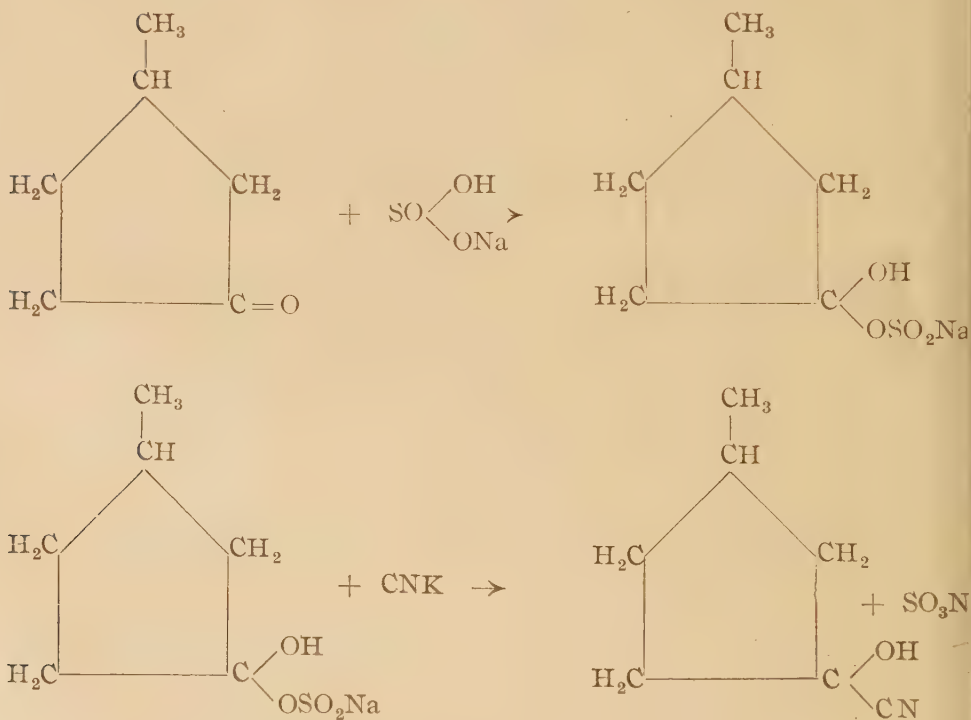
6° Etude de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

1<sup>o</sup> Action du cyanure de potassium sur la 3-méthylcyclopentanone.

Bucherer (1) fait réagir en solution étherée la cyclohexanone et le cyanure de potassium.

Tarbouriech (2) et Markownikoff (3) trouvent plus pratique, surtout quand il s'agit de mettre en œuvre des quantités importantes de produits, d'opérer en milieu aqueux, en ajoutant à la cétone une solution concentrée de cyanure de potassium.

M. Godchot et Mlle Cauquil (4) ne font pas agir le cyanure de potassium sur la cétone brute mais sur son dérivé bisulfite ; c'est le procédé que nous avons utilisé, suivant les réactions :



(1) BUCHERER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 1230.

(2) TARBOURIECH. — *Thèse de Sciences*, Paris, 1912.

(3) MARKOWNIKOFF. — *Bull. Soc. Chim.* [4], 1908, t. 2, p. 1628.

(4) GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — *C. R.*, 1936, t. 203, p. 1042.

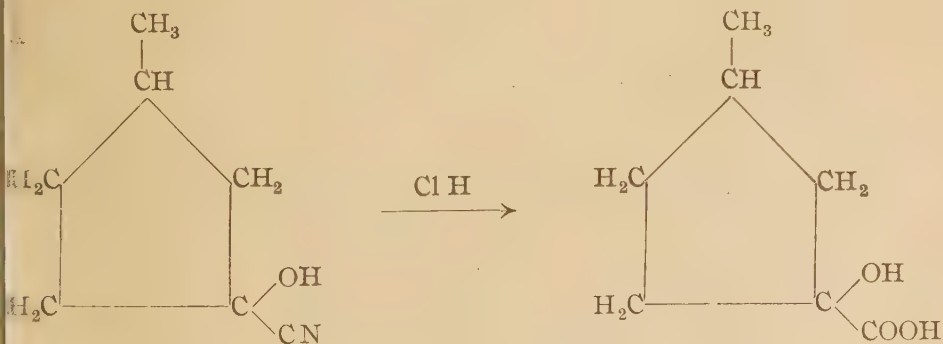
Mode opératoire. — A 200 grammes de 3-méthylcyclopentanone on ajoute par petites portions 660 centimètres cubes de bisulfite de sodium à 36 degrés Baumé.

La combinaison bisulfitique apparaît après une demi-heure environ d'agitation ; bientôt le tout se prend en masse et on laisse alors complètement refroidir.

Sur le produit précédent on fait réagir 250 grammes de cyanure de potassium dissous à froid dans le minimum d'eau. On laisse au repos douze heures, puis on agite fortement pendant quatre heures. Il se forme une couche huileuse constituée par la cyanhydrine qui s'est formée ; on extrait à l'éther en ayant soin de bien laver à l'eau la solution éthérée. On obtient ainsi 250 grammes de nitrile brut.

## 2° Hydrolyse du nitrile.

Le nitrile est hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré ; il n'est pas indispensable de le purifier complètement : en pratique c'est le produit brut de l'opération précédente, contenant une petite quantité de cétone qui n'a pas réagi, que nous avons utilisé.



250 grammes de nitrile brut sont additionnés de 1250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22 degrés Baumé. On abandonne au repos pendant 12 heures et on complète l'hydrolyse en chauffant 8 heures au bain-marie. Après refroidissement, le liquide est étendu de son volume d'eau et agité avec de l'éther.

La solution éthérée contient l'acide formé et la 3-méthylcyclopentanone qui n'a pas réagi. Pour les séparer, on traite par le carbonate de potassium à 10 % : la cétone reste dans l'éther.

Le sel de potassium est décomposé par une liqueur sulfurique à 30 % ; l'acide se sépare en partie sous forme de couche huileuse superficielle. On extrait plusieurs fois à l'éther qui abandonne, après distillation, un composé solide fusible à 74°.

Quatre opérations, correspondant à 800 grammes de 3-méthylcyclopentanone, nous ont donné 480 grammes d'acide brut ; le rendement est donc de 51 %.

### 3° Estérification de l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 brut par l'alcool méthylique.

L'estérification directe de l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique a été effectuée de la manière suivante :

550 grammes d'acide brut sont additionnés de 550 grammes d'alcool méthylique et, avec précaution, de 250 grammes d'acide sulfurique pur ; le mélange est chauffé au bain-marie pendant sept heures. Après refroidissement, on ajoute une solution saturée de chlorure de sodium, décante l'huile qui surnage, traite plusieurs fois avec de l'éther et joint la solution éthérée à la partie huileuse. On lave alors au carbonate de potassium à 10 %, puis à l'eau, sèche sur le sulfate de sodium anhydre et distille l'éther. 410 grammes d'ester brut sont ainsi obtenus, ce qui constitue un rendement de 72 %.

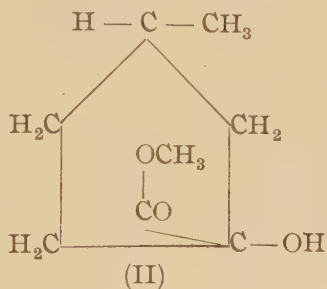
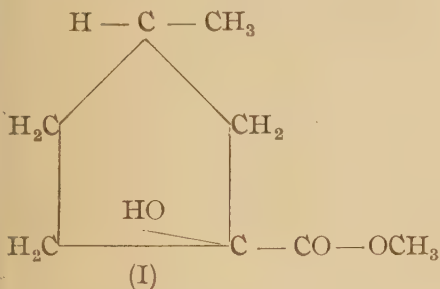
On isole de la solution alcaline 25 grammes d'acide non estérifié qui fond à 88°, après cristallisation dans le benzène.

L'ester méthylique est distillé au vide avec une colonne à billes de verre très sélective, suivie d'un séparateur de Vigreux. Après plusieurs tours de distillation on sépare deux fractions à point d'ébullition constant, soit :

1) 6 gr.  $Eb_{16} = 82^{\circ}$

2) 310 gr.  $Eb_{16} = 88^{\circ}$

L'ester méthylique de l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 pouvant exister sous les deux formes stéréoisomères (I) et (II) suivant la position dans l'espace des substitutions du carbone (1) par rapport au radical méthyle, il est permis de penser que nous avons obtenu ces deux composés ; c'est ce que nous allons vérifier.



Nous désignerons le produit  $Eb_{16} = 82^{\circ}$  par [A], le composé  $Eb_{16} = 88^{\circ}$  par [B].

#### 4<sup>o</sup> Etude des deux esters méthyliques stéréoisomères et des acides correspondants.

##### A) ESTER MÉTHYLIQUE [A].

###### 1) Propriétés.

C'est un liquide incolore à odeur d'acétate d'amyle. Il présente les propriétés suivantes :

$Eb_{16} = 82^{\circ}$

$D_4^{21} = 1,0525$

$n_{589}^{21} = 1,45247$

$n_{435}^{21} = 1,46386$

Dispersion spécifique  $\frac{\Delta n}{D} = 108.10^{-4}$

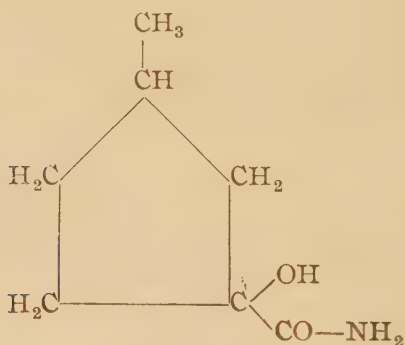
|                           |                                   |       |
|---------------------------|-----------------------------------|-------|
| Réfraction<br>moléculaire | trouvée .....                     | 40,53 |
|                           | calculée pour $C_8H_{14}O_3$ .... | 40,12 |

Viscosité  $\eta_{21} = 4,02$  centipoises.

Tension superficielle  $\gamma_{21} = 36,5$  dynes/cm.

|          |                                |     |
|----------|--------------------------------|-----|
| Parachor | trouvé .....                   | 369 |
|          | calculé pour $C_8H_{14}O_3$ .. | 369 |

A partir de cet ester on a préparé l'amide.



## 2) Amide dérivée de l'ester méthylique [A].

A 100 centimètres cubes de solution aqueuse de gaz ammoniac saturée à zéro degré, on ajoute 2 grammes 5 d'ester [A]. On laisse au contact pendant deux jours en agitant fréquemment ; on obtient un mélange d'amide et du sel d'ammonium de l'acide correspondant. L'amide, après extraction, est purifiée par cristallisation dans le chloroforme, puis dans le benzène.

Son point de fusion est de 102-103° au bain de mercure.

Analyse. — *Dosage N* (Dumas).

Subst. = 0 gr. 1250 ; V (Azote) = 10 cm<sup>3</sup> 4 ; t = 20°.  
Ho — f = 755 mm.

|     |   |                                                                   |      |
|-----|---|-------------------------------------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                                                      | 9,65 |
|     |   | calculé pour C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N .... | 9,79 |

3) *Obtention de l'acide [A] correspondant à l'amide F = 102-103°.*

2 grammes d'amide sont traités par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,30. On chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure : l'acide [A] surnage ; on fait une extraction à l'éther, lave à l'eau, sèche sur le sulfate de sodium ; on distille l'éther et le résidu solide est purifié par cristallisation dans le benzène. On obtient de fines aiguilles qui fondent à 84°.

Analyse de l'acide [A], F = 84° (par acidimétrie) :

0 gr. 0640 d'acide [A] sont dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de soude N/10 et l'excès de soude est dosé par l'acide sulfurique en présence de phénolphthaléine ; il faut 5 cm<sup>3</sup> 5 d'acide sulfurique. Il a donc réagi 4 cm<sup>3</sup> 5 de soude N/10 sur le composé étudié, ce qui correspond à un poids de 0 gr. 0648 calculé pour l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 (poids moléculaire = 144).

B) ESTER MÉTHYLIQUE [B].

1) *Propriétés.*

Cet ester, que nous avons obtenu en assez grande quantité (310 grammes), est un liquide incolore, présentant une odeur d'acétate d'amyle, dont les constantes physiques sont les suivantes :

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| Eb <sub>16</sub>                             | = 88°     |
| D <sub>4</sub> <sup>21</sup>                 | = 1,0545  |
| n <sub>D</sub> <sup>21</sup> <sub>5893</sub> | = 1,44886 |
| n <sub>D</sub> <sup>21</sup> <sub>4368</sub> | = 1,45911 |

$$\text{Dispersion spécifique } \frac{\Delta n}{D} = 97 \cdot 10^{-4}$$

|                           |   |                                    |       |
|---------------------------|---|------------------------------------|-------|
| Réfraction<br>moléculaire | { | trouvée .....                      | 40,17 |
|                           |   | calculée pour $C_8H_{14}O_3$ ..... | 40,12 |

Viscosité  $\eta_{21} = 5,18$  centipoises.

Tension superficielle  $\gamma_{21} = 35,9$  dynes/cm.

|          |   |                                 |     |
|----------|---|---------------------------------|-----|
| Parachor | { | trouvé .....                    | 366 |
|          |   | calculé pour $C_8H_{14}O_3$ ... | 369 |

## 2) Amide dérivée de l'ester méthylique [B].

12 grammes d'ester méthylique sont additionnés de dix fois leur volume de solution d'ammoniaque saturée à zéro degré et on agite jusqu'à disparition de la couche huileuse. L'ammoniaque est alors chassé au vide ainsi qu'une partie de l'eau ; on fait ensuite une extraction à l'éther en séparant la petite quantité de sel formé. On obtient ainsi 10 grammes d'amide très soluble dans l'alcool, dans le benzène bouillant, peu soluble dans l'éther de pétrole, la ligroïne et le chloroforme.

Après cristallisation dans le benzène son point de fusion est de  $113^\circ$ .

Analyse. — Dosage N (Dumas).

Subst. = 0 gr. 1875 ; V (Azote) =  $15 \text{ cm}^3$  7 ;  
t =  $22^\circ 5$  ; Ho — f = 755 mm.

|     |   |                                    |      |
|-----|---|------------------------------------|------|
| N % | { | trouvé .....                       | 9,69 |
|     |   | calculé pour $C_7H_{13}O_2N$ ..... | 9,79 |

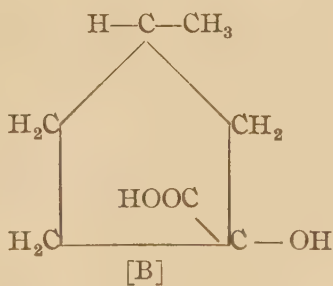
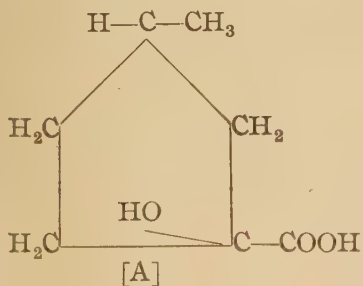
3) *Obtention de l'acide [B] correspondant à l'amide F = 113°.*

5 grammes d'amide F = 113° sont chauffés pendant un quart d'heure avec 25 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,30 ; l'acide [B] se sépare en partie sous forme de couche huileuse. On extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Le produit d'extraction, après cristallisation dans le benzène, fond à 88°. C'est une poudre blanche, microcristalline, peu soluble dans le benzène froid, l'éther de pétrole et la ligroïne, très soluble dans le chloroforme.

Analyse de l'acide [B], F = 88° (par acidimétrie).

Prise d'essai = 0 gr. 0740. On ajoute 10 cm<sup>3</sup> de soude N/10, puis on dose à la phénolphtaléine par l'acide sulfurique N/10 la soude qui n'a pas réagi : il faut 4 cm<sup>3</sup> 8 d'acide ; donc 5 cm<sup>3</sup> 2 de soude ont neutralisé le produit étudié, ce qui correspond à un poids de 0 gr. 0748 calculé pour l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 (poids moléculaire = 144).

Les acides [A] et [B], correspondant tous les deux à la formule de l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1,



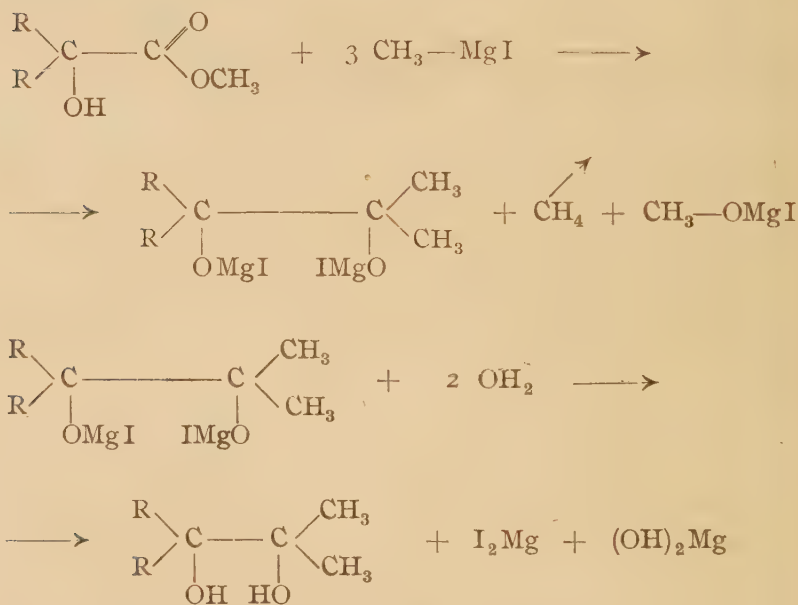
peuvent être considérés comme étant les deux acides-alcools stéréoisomères prévus par la théorie, le carboxyle étant en position cis ou trans par rapport au radical méthyle. L'un de ces

acides, le composé [B], s'étant formé beaucoup plus facilement que l'autre au cours de la préparation, il semble, d'après la théorie de l'empêchement stérique, qu'on peut lui attribuer la forme trans, l'acide [A] étant l'isomère cis.

M. Godchot et Mlle Cauquil avaient d'ailleurs observé des faits semblables avec les homologues de la série cyclohexanique.

### 5<sup>o</sup> Obtention de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

Nous avons suivi la technique indiquée par M. Godchot et Mlle Cauquil (1) pour l'obtention de la 3-méthylcyclohexylisopropylpinacone. C'est une application de la méthode de Grignard, qui consiste à condenser les esters des acides-alcools avec l'iodure de méthylmagnésium ; il se forme ainsi les glycols bi-tertiaires.



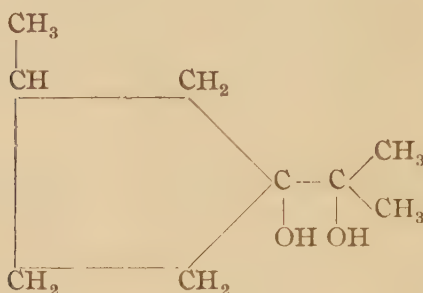
(1) GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — C. R., 1937, t. 204, p. 77.

MODE OPÉRATOIRE. — En faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le 3-méthylcyclopentanol-1-carbonate de méthyle-1 trans on constate que le rendement est maximum quand on utilise quatre molécules d'iodure de méthylmagnésium au lieu des trois exigées par la théorie, ainsi que l'a remarqué Tarbouriech dans la série cyclohexanique.

Dans un ballon de 5 litres, soigneusement desséché et surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place 53 grammes de magnésium en copeaux que l'on recouvre d'éther anhydre. On fait arriver ensuite goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome 315 grammes d'iodure de méthyle dilué dans 500 centimètres cubes d'éther anhydre ; l'addition terminée et le métal n'ayant pas entièrement disparu, on chauffe au bain-marie pendant deux heures pour terminer la réaction. On ajoute ensuite progressivement 80 grammes d'ester méthylique [B] dissous dans son volume d'éther anhydre. La réaction, assez vive au début, finit par se calmer ; on l'achève en chauffant au bain-marie pendant huit heures.

On refroidit ensuite le ballon dans un mélange de glace et de sel et on décompose la combinaison magnésienne par la glace ; la magnésie qui se forme est solubilisée par l'acide sulfurique à 20 % glacé. On effectue alors une extraction à l'éther. La solution éthérée, lavée à la soude à 10 % puis à l'eau, est distillée. Le résidu est fractionné dans le vide ; on retire ainsi 10 grammes environ d'ester méthylique qui n'a pas réagi, puis la pinacone dont le point d'ébullition sous 19 mm. est de  $111^{\circ}$  ; par refroidissement elle se prend en masse. On la purifie par cristallisation dans la ligroïne ; elle se présente alors sous la forme de petits cristaux blancs fusibles à  $57^{\circ}$ .

6° 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.



La pinacone ainsi obtenue est très soluble dans l'éther et l'alcool, beaucoup moins soluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

*Analyse* (dosage de C et H).

Subst. = 0 gr. 158 ; Poids d'OH<sub>2</sub> = 0 gr. 1619 ;

Poids de CO<sub>2</sub> = 0 gr. 5780.

|              |   |             |              |   |                                               |
|--------------|---|-------------|--------------|---|-----------------------------------------------|
| Soit: trouvé | { | C % = 68,28 | calculé pour | { | C % = 68,35                                   |
|              |   | H % = 11,43 |              |   | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> |

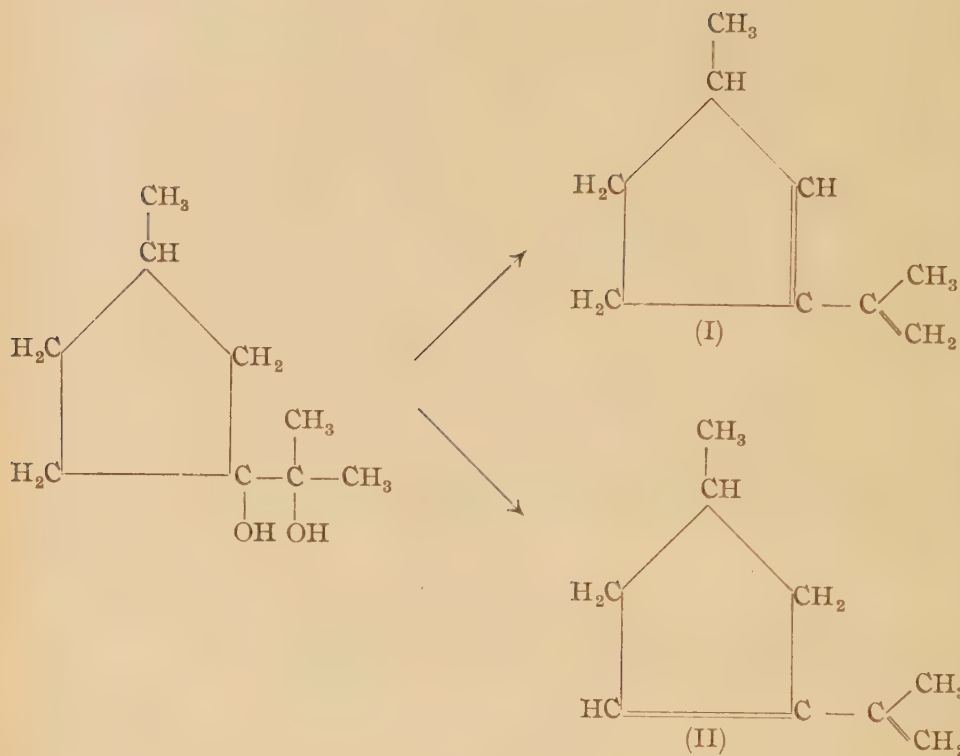
## CHAPITRE II

### DESHYDRATATION DE LA 3-METHYLCYCLOPENTYLISOPROPYLPINACONE.

Par déshydratation, la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone peut donner naissance à divers produits correspondant à l'élimination soit d'une, soit de deux molécules d'eau.

*a)* Élimination de deux molécules d'eau.

Il peut se former dans ce cas soit le 1-méthyl-3-isopropényl  $\Delta^2$ -cyclopentène (I), soit le 1-méthyl-3-isopropényl- $\Delta^3$ -cyclopentène (II), qui n'avaient jamais été préparés quand nous avons entrepris cette déshydratation.



b) Elimination d'une molécule d'eau.

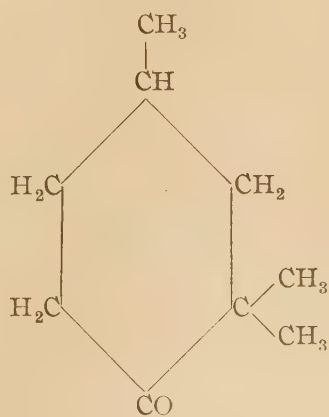
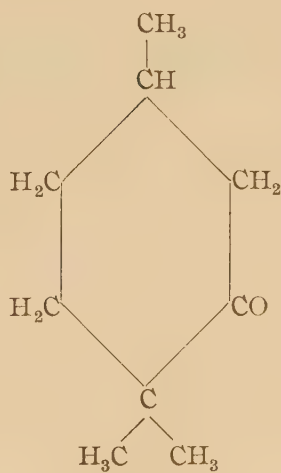
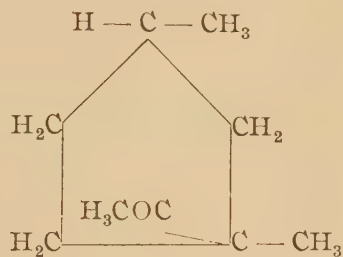
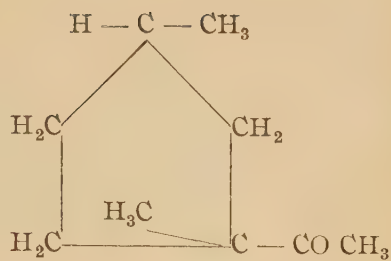
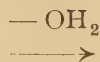
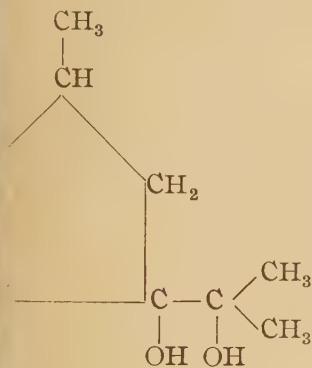
Il peut se former ainsi quatre cétones isomères : deux cétones dérivant du cyclopentane, les 1-3-diméthyl-1-acétylcyclopentanes cis et trans ; deux cétones cyclohexaniques : la 2-2-4-triméthylcyclohexanone et la 2-2-5-triméthylcyclohexanone.

Cette dernière a été obtenue par Auwers et Hessenland (1) qui ont préparé sa semicarbazone, F = 176-177°.

Cornubert et Maurel (2) ont isolé la 2-2-4-triméthylcyclohexanone à l'état de combinaison benzyldénique.

(1) AUWERS et HESSENLAND. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, t. 41, p. 1814.

(2) CORNUBERT et MAUREL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1526.



Tarbouriech d'une part, M. Godchot et Mlle Cauquil d'autre part, ont étudié les conditions de rendement maximum dans les déshydratations pinacoliques. Nous avons adopté la technique indiquée par ces auteurs.

#### 1° TECHNIQUE DE LA DÉSHYDRATATION.

On chauffe au bain d'huile à 110° pendant trois heures, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux :

|                                          |                    |
|------------------------------------------|--------------------|
| 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone ... | 45 gr.             |
| Acide oxalique anhydre .....             | 45 gr.             |
| Eau distillée.....                       | 90 cm <sup>3</sup> |

On fait ensuite un entraînement à la vapeur d'eau et, sur le distillat, une extraction à l'éther qui dissout le mélange des produits de déshydratation.

Après avoir distillé l'éther il reste 42 grammes de pinacoline, Eb<sub>17</sub> = 60-73°.

Quatre opérations identiques ont été effectuées.

#### 2° SÉPARATION DES PRODUITS DE LA DÉSHYDRATATION.

En vue de séparer les carbures diéniques des cétones formées, nous avons traité le mélange par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'oxyde de zinc selon le procédé de Crismer.

Action de l'hydroxylamine sur le produit de déshydratation de la pinacone :

|                                         |                     |
|-----------------------------------------|---------------------|
| Produit Eb <sub>17</sub> = 60-73° ..... | 25 gr.              |
| Chlorhydrate d'hydroxylamine .....      | 25 gr.              |
| Oxyde de zinc .....                     | 13 gr.              |
| Alcool absolu .....                     | 100 cm <sup>3</sup> |

On chauffe au bain-marie pendant quatre heures.

Après refroidissement, le mélange, étendu d'eau, est épuisé à l'éther ; la solution étherée, lavée à l'eau salée, puis avec une solution d'ammoniaque à 10 %, est desséchée sur du sulfate de sodium anhydre et distillée. On sépare deux fractions :

- 1) 2 gr.  $Eb_{23} = 57^{\circ}$
- 2) 14 gr.  $Eb_{23} = 132-133^{\circ}$

La première de ces fractions est un hydrocarbure, la deuxième est un mélange d'oximes de cétones isomères. On a effectué quatre opérations identiques.

a) *Etude des composés cétoniques.*

Le mélange d'oximes cristallise en partie, mais nous ne sommes pas arrivés à le fractionner dans les divers solvants ; nous l'avons alors hydrolysé afin de préparer d'autres dérivés cétoniques permettant de séparer les isomères.

Hydrolyse de l'oxime mixte de la pinacoline.

On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie 55 grammes d'oxime et 280 grammes d'acide sulfurique à 20 % ; on fait ensuite un entraînement à la vapeur d'eau et on retire ainsi 45 grammes de pinacoline.

Semicarbazone de la pinacoline mixte.

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| Pinacoline mixte .....              | 45 gr.              |
| Chlorhydrate de semicarbazide ..... | 45 gr.              |
| Acétate de sodium cristallisé ..... | 45 gr.              |
| Alcool à 95° .....                  | 600 cm <sup>3</sup> |

On chauffe pendant quatre heures et on précipite par l'eau la semicarbazone qui est ensuite essorée, lavée à l'alcool puis séchée. Son poids est de 60 grammes.

Des cristallisations répétées dans l'alcool absolu, dans l'acétone et le mélange éther de pétrole et acétone permettent de séparer :

- 1) Une semicarbazone peu soluble dans les divers solvants,  $F = 211^{\circ}$  ( $212^{\circ}$  en tube fermé), dans la proportion de trois cinquièmes environ.
- 2) Une semicarbazone plus soluble,  $F = 154^{\circ}$  (deux cinquièmes environ).
- 3) Une très petite quantité de semicarbazone,  $F = 110^{\circ}$ , extrêmement soluble dans tous les solvants.

1) Semicarbazone  $F = 211^{\circ}$ . — Constitution de la cétone correspondante.

Analyse. — *Dosage N* (Dumas).

Subst. = 0 gr. 1623 ; V (Azote) = 30  $\text{cm}^3$  ;  $t = 21^{\circ}$  ;  
Ho — f = 752 mm.

|     |   |                                                          |       |
|-----|---|----------------------------------------------------------|-------|
| N % | { | trouvé .....                                             | 21,36 |
|     |   | calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ ... | 21,31 |

La semicarbazone est hydrolysée par l'acide oxalique et la cétone pure, entraînée à la vapeur d'eau, est extraite à l'éther.

Cette cétone présente les propriétés physiques suivantes :

$$D_4^{21} = 0,8895$$

$$n_{5893}^{21} = 1,44264$$

|                                         |   |                                                       |       |
|-----------------------------------------|---|-------------------------------------------------------|-------|
| <i>Réfraction</i><br><i>moléculaire</i> | { | trouvée .....                                         | 41,57 |
|                                         |   | calculée pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ ..... | 41,69 |

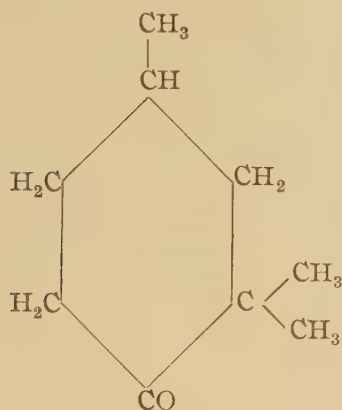
$$\text{Viscosité } \eta_{20} = 1,78 \text{ centipoises.}$$

$$\text{Tension superficielle } \gamma_{20} = 31,6 \text{ dynes/cm.}$$

|                 |   |                                                     |     |
|-----------------|---|-----------------------------------------------------|-----|
| <i>Parachor</i> | { | trouvé .....                                        | 373 |
|                 |   | calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ .... | 369 |

Constitution de cette cétone.

C'est la 2-2-4-triméthylcyclohexanone. Nous a ons pu en effet



réaliser la synthèse de ce composé, comme nous l'indiquons plus loin, et constater qu'il y a identité absolue entre les produits obtenus par les deux voies.

2) Semicarbazone F = 154°. — Constitution de la cétone correspondante.

Très soluble dans l'acétone, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther de pétrole, elle est purifiée par cristallisation dans un mélange d'acétone et d'éther de pétrole.

Analyse. — *Dosage N* (Dumas).

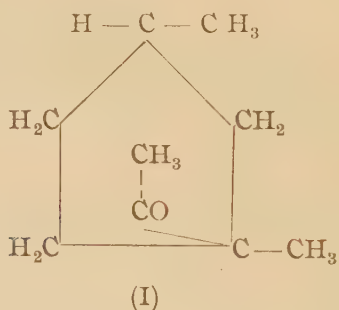
Subst. = 0 gr. 1056 ; V (Azote) = 19 cm<sup>3</sup> 5 ; t = 21° ;  
Ho — f = 752 mm.

|     |   |                                                                    |       |
|-----|---|--------------------------------------------------------------------|-------|
| N % | { | trouvé .....                                                       | 21,29 |
|     |   | calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub> ..... | 21,31 |

C'est donc un isomère du composé étudié au (1°).

La cétone correspondante a été obtenue en hydrolysant la semicarbazone par l'acide oxalique ; ce composé a été complètement anéanti par l'explosion d'une bombe d'hydrogène qui, en octobre 1938, détruisit la plus grande partie du service de M. le Doyen Godchot. Nous avons pu conserver seulement un échantillon de semicarbazone  $F = 154^{\circ}$ .

Cette cétone ne peut être l'autre triméthylcyclohexanone pouvant se former par déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone : cette dernière, en effet, donne une semicarbazone  $F = 176-177^{\circ}$ . C'est le 1-3-diméthyl-1-acétylcyclopentane cis ou trans. Or dans les séries homologues M. Godchot et Mlle Cauquil (1) ont remarqué que la cétone non transposée se trouvait être principalement sous la forme cis (I) ; par analogie on peut penser que le composé obtenu possède également cette structure.



### 3) Semicarbazone $F = 110^{\circ}$ . — Constitution de la cétone correspondante.

Cette semicarbazone, obtenue en minime proportion, est extrêmement soluble dans tous les solvants organiques ; on ne peut guère la purifier que par cristallisation dans l'éther de pétrole.

(1) GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — *C. R.*, 1937, t. 204, p. 733.

Analyse. — *Dosage N* (Dumas).

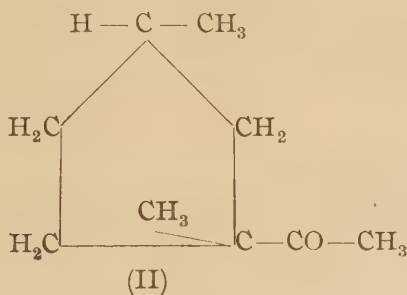
Subst. = 0 gr. 0945 ; V (Azote) = 17 cm<sup>3</sup> g ; t = 23° ;

Ho — f = 742 mm.

|     |                                                                    |       |
|-----|--------------------------------------------------------------------|-------|
| N % | trouvé .....                                                       | 21,45 |
|     | calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub> ..... | 21,31 |

C'est donc un isomère des composés précédents.

La faible quantité de semicarbazone isolée à l'état pur n'a pu nous permettre d'étudier la cétone correspondante. Cependant, d'après ce que nous avons vu au (2°), elle doit être le 1-3-diméthyl-1-acétylcyclopentane présentant la structure trans (II).



b) *Etude du carbure diénique.*

C'est un liquide à odeur caractéristique de carbure non saturé ; il présente les propriétés suivantes :

$$\text{Eb}_{760} = 151-152^{\circ} ; \quad \text{Eb}_{17} = 53^{\circ}$$

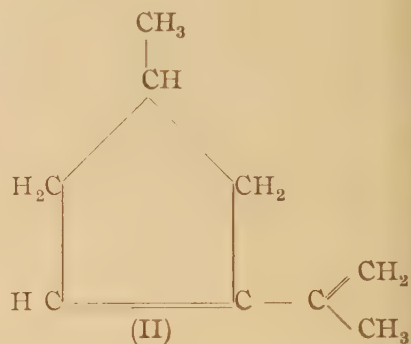
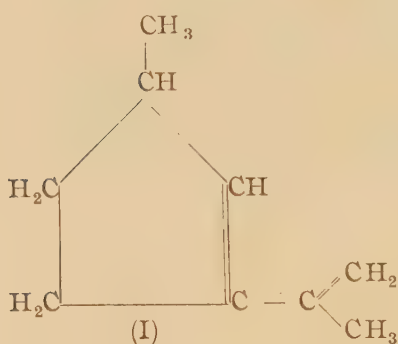
$$\text{D}_{25}^{25} = 0,8374 ; \quad \text{D}_4^{25} = 0,8361$$

$$\text{n}_{\text{D}}^{25} = 1,47435$$

|                           |                                                    |       |
|---------------------------|----------------------------------------------------|-------|
| Réfraction<br>moléculaire | trouvée .....                                      | 40,97 |
|                           | calculée pour C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> ..... | 40,62 |

Ce carbure se polymérise d'une manière extrêmement facile : la distillation à la pression atmosphérique en détruit 50 % environ. Ce fait est d'ailleurs généralement observé pour les carbures diéniques à doubles liaisons conjuguées (synthèse du caoutchouc).

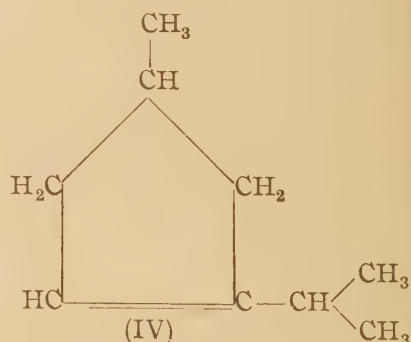
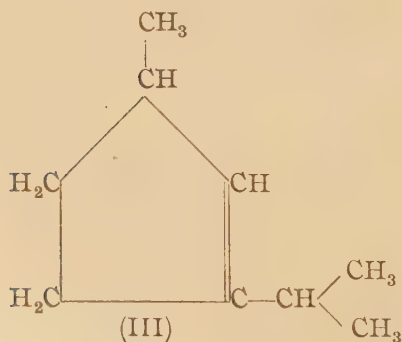
Il peut avoir soit la structure (I), soit la structure (II), ou



encore être constitué par un mélange des deux formes.

Afin de déterminer cette structure nous avons tenté d'hydrogéner la double liaison extranucléaire : on doit obtenir dans ces conditions les carbures (III) et (IV).

Le composé (III), ou pulégène, a été préparé par Wallach, comme nous l'avons vu au chapitre V de la deuxième partie de ce travail.



M. Godchot et Mlle Cauquil ont montré que, pour les *m*-men-thadiènes (1), la réduction en présence de nickel Raney s'arrêtait à la fixation d'une molécule d'hydrogène sur la double liaison extranucléaire. Nous avons repris cette méthode :

1 gramme de carbure  $Eb_{760} = 152^{\circ}$ , en solution dans 5 centimètres cubes d'alcool, est agité dans une atmosphère d'hydrogène en présence de 1 gramme de nickel Raney. On fixe ainsi 165 centimètres cubes de gaz, ce qui correspond sensiblement à la quantité nécessaire pour saturer une liaison éthylénique.

Le produit est extrait à l'éther ; la solution étherée, lavée à l'eau salée et séchée sur le sulfate de sodium, abandonne, après distillation de l'éther, 0 grammes 8 d'un liquide sur lequel on fait agir le nitrite d'éthyle et l'acide chlorhydrique suivant la technique précédemment indiquée.

Le nitrosochlorure reste huileux et ne permet donc pas de prendre partie pour l'une ou l'autre forme.

### Conclusion.

La déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone donne :

- 85 % de pinacoline mixte,
- 15 % de carbure diénique en partie polymérisé.

La pinacoline s'est révélée être un mélange de trois composés cétoniques :

1<sup>o</sup> Une cétone cyclohexanique : la 2-2-4-triméthylcyclohexanone dans la proportion de 50 %.

2<sup>o</sup> Deux cétones cyclopentaniques : les 1-3-diméthyl-1-acétylcyclopentanes stéréoisomères, dans la proportion de 35 % dont la plus grosse partie est constituée par le dérivé *cis*, le composé *trans* se formant en très faible quantité.

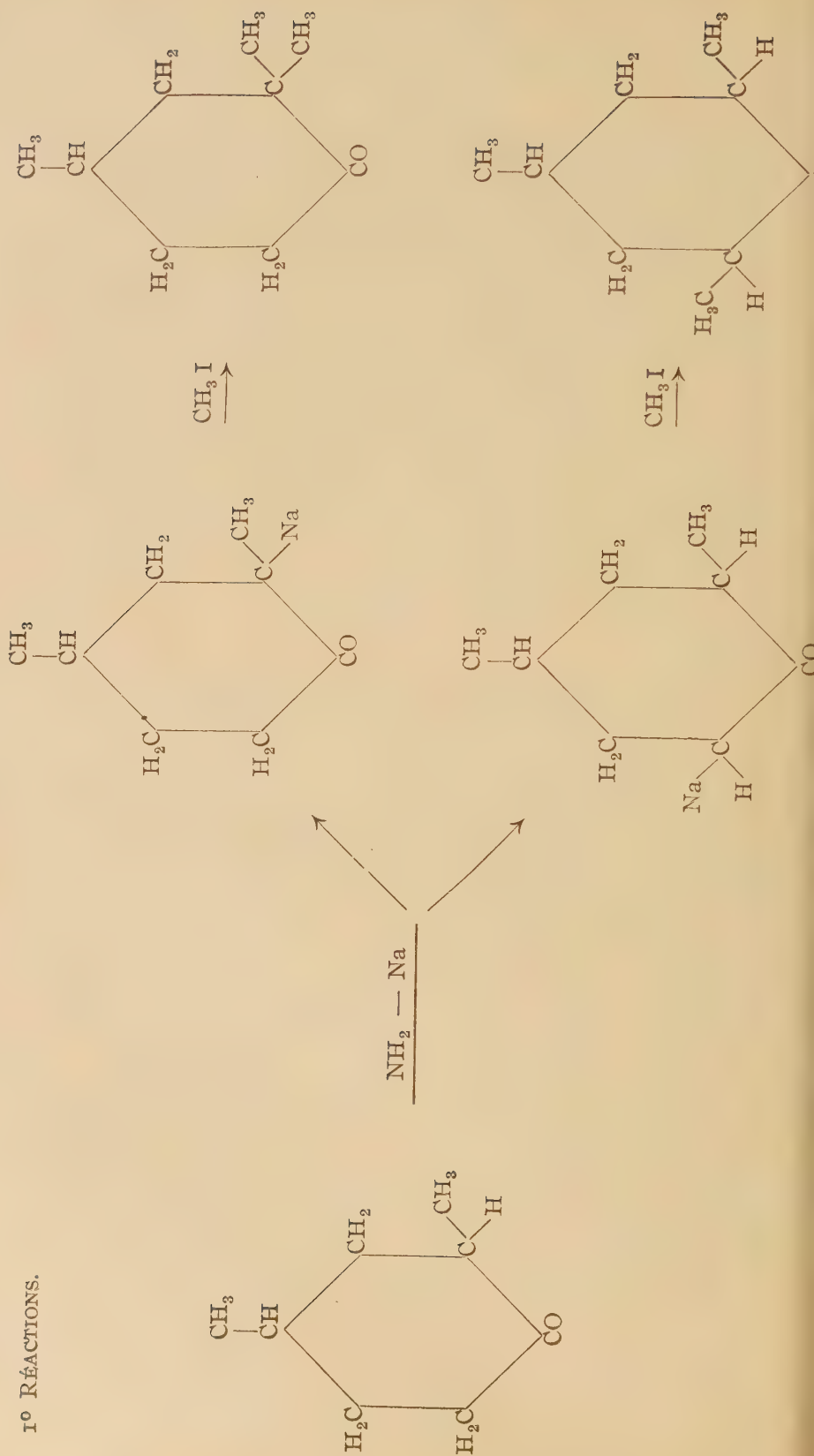
Cette déshydratation donne très peu de carbure diénique alors que, dans la série en  $C_6$ , M. Godchot et Mlle Cauquil en avaient obtenu jusqu'à 60 %.

Dans le cas considéré, c'est la transposition moléculaire qui est favorisée.

---

(1) M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL. — *C. R.*, 1938, t. 106, p. 88.

1° RÉACTIONS.



## CHAPITRE III

### SYNTHÈSE DE LA

#### 2-2-4-TRIMETHYLCYCLOHEXANONE.

Cornubert et Maurel (1) ont montré que la méthylation de la 2-4-diméthylcyclohexanone conduisait à un mélange de 2-2-4-triméthylcyclohexanone et de 2-4-6-triméthylcyclohexanone, la cétone symétrique (semicarbazone  $F = 222^{\circ}$ ) se formant en très faible proportion.

Ces auteurs ne donnent pas les propriétés de ces composés, aussi avons-nous repris cette synthèse en vue d'obtenir la 2-2-4-triméthylcyclohexanone et de la comparer aux cétones obtenues par déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone.

Comme Cornubert et Maurel, nous avons suivi la méthode générale de Haller pour la méthylation des cétones ; nous avons seulement remplacé le sulfate de méthyle, utilisé par ces auteurs, par l'iodure de méthyle.

---

(1) CORNUBERT et MAUREL. — *Bull. Soc. Chim.* [5], 1931, t. 49, p. 1525.

## 2° MODE OPÉRATOIRE.

Dans un ballon à fond rond rigoureusement sec, surmonté d'un réfrigérant à reflux terminé par un petit tube rempli de chlorure de calcium et une soupape à mercure, on introduit 18 grammes de 2-4-diméthylcyclohexanone par petites fractions sur 250 centimètres cubes d'éther anhydre et 6 grammes d'amidure de sodium pulvérisé, en agitant pendant l'addition de la cétone, puis on chauffe au bain-marie pendant quatre heures. Après avoir vérifié qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on ajoute 25 grammes d'iodure de méthyle et on chauffe pendant cinq heures au bain-marie.

Ce procédé donne en général un mélange de cétones que l'on traite de la façon suivante :

Le contenu du ballon est refroidi, additionné d'eau avec précaution et versé dans une ampoule à décantation. On extrait à l'éther, lave à l'eau pour éliminer l'iodure de sodium, à l'acide sulfurique à 10 % pour éliminer la monométhylamine qui a pu se former, à la soude à 10 % pour éliminer les dérivés iodés ; enfin, après un dernier lavage à l'eau, on sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium anhydre et on distille l'éther.

Il reste 19 grammes de produits cétoniques qui vont être fractionnés.

## 3° SÉPARATION DES CÉTONES.

Pour séparer la diméthylcyclohexanone qui n'a pas réagi, on agite pendant une demi-heure avec une solution de bisulfite de sodium ; contrairement aux indications de Cornubert et Maurel, il se forme une très petite quantité de combinaison bisulfitique qui se dissout facilement dans l'eau. Par extraction à l'éther, on retire les cétones formées au cours de la réaction : on a ainsi 17 grammes d'un produit que l'on fractionne au vide au moyen d'une bonne colonne.

On obtient :

9 gr. de produit  $Eb_{24} = 79-84^{\circ}$

6 gr. »        »         $Eb_{24} = 84-85^{\circ}$

La première fraction donne elle-même :

4 gr. de produit  $Eb_{24} = 80-84^{\circ}$

5 gr. »        »         $Eb_{24} = 84^{\circ}$

On joint les 5 grammes  $Eb_{24} = 84^{\circ}$  et les 6 grammes  $Eb_{24} = 84-85^{\circ}$ . On fait agir séparément la semicarbazide sur ce mélange et sur les 4 grammes  $Eb_{24} = 80-84^{\circ}$ .

a) Le produit  $Eb_{24} = 84^{\circ}-85$  donne un mélange de semicarbazones qui peuvent être séparées par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu additionné d'une petite quantité d'acétone.

Il apparaît tout d'abord quelques décigrammes de produit  $F = 222^{\circ}$ , identique à la semicarbazone de la 2-4-6-triméthylcyclohexanone indiquée par Cornubert et Maurel ; il vient ensuite 8 à 9 grammes de semicarbazone  $F = 211^{\circ}$  qui est celle de la cétone obtenue par transposition moléculaire.

b) Le produit  $Eb_{24} = 80-84^{\circ}$  donne une semicarbazone qui, par cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu et l'acétone, se révèle être un mélange de deux corps : l'un,  $F = 211^{\circ}$ , identique au précédent, l'autre, plus soluble et en petite quantité,  $F = 189^{\circ}$ , qui est la semicarbazone de la 2-4-diméthylcyclohexanone (1).

---

(1) WALLACH. — *Ann. Chem.*, 1912, t. 395, p. 84.

En conclusion, la méthylation de la 2-4-diméthylcyclohexanone s'est effectuée avec un très bon rendement (70 %) en dérivé triméthylé constitué presque uniquement, ainsi que l'avaient constaté Cornubert et Maurel, par la cétone dissymétrique.

Ces auteurs avaient indiqué que seulement 50 % de cétone diméthylée réagissait au cours de l'opération. Peut-être faut-il attribuer notre meilleur rendement à un chauffage plus prolongé et à la mise en jeu de quantités plus faibles de produits à transformer.

---

## QUATRIÈME PARTIE

---

Effet Raman

dans les composés cyclopentaniques étudiés.

---



Les spectres Raman des corps purs sont aujourd'hui regardés comme des constantes physiques caractéristiques de leur édifice moléculaire et peuvent rendre de précieux services dans bien des cas.

Si on éclaire par une lumière monochromatique de fréquence  $N$  le composé à étudier et que l'on observe au spectrographe la lumière réémise à 90 degrés, on retrouve la radiation excitatrice de fréquence  $N$  réémise par diffusion moléculaire, mais aussi des radiations nouvelles d'intensité plus faible, de fréquences :

$$N \pm n_1, \quad N \pm n_2, \quad N \pm n_3, \text{ etc...}$$

L'émission de ces radiations secondaires constitue l'effet Raman. Les différences  $n_1, n_2, n_3$ , etc., entre les fréquences des radiations secondaires et la fréquence excitatrice  $N$  sont indépendantes de la valeur de  $N$  ; elles varient avec le milieu étudié.

De nombreux physiciens et chimistes, après Raman, Cabannes et Smekal, ont étudié ce phénomène. Citons en particulier Gerlach en Allemagne, Dadiou, Kohlrausch en Autriche, Wood en Angleterre, Bonino, Rasetti en Italie, Dupont, Godchot, Lespieau, Bourguel, Daure et leurs collaborateurs, dont les travaux ont permis de mettre en évidence certaines fréquences fonctionnelles : groupements éthyléniques, acétyléniques, cétoniques, etc.

Bourguel, Mlle Gredy et Piaux (1) ont examiné les spectres Raman de carbures éthyléniques stéréoisomères cis et trans, de

---

(1) BOURGUEL, Mlle GREDY et PIAUX. — *C. R.*, 1932, t. 195, p. 129.

l'alcool crotylique, du méthylvinylcarbinol (1) et de leurs dérivés. MM. Miller et Piaux (2) étendent leurs recherches aux 1-2-diméthylcyclohexanes cis et trans, Bonichon (3) aux acétates de bornyle et d'isobornyle, Dupont et Zacharewicz (4) aux isomères cis et trans du myrtanol, Tabuteau (5) aux acétates de méthylcyclohexanols cis et trans, à l'époque où nous communiquons (6) les spectres des 3-méthylcyclopentanol cis et trans.

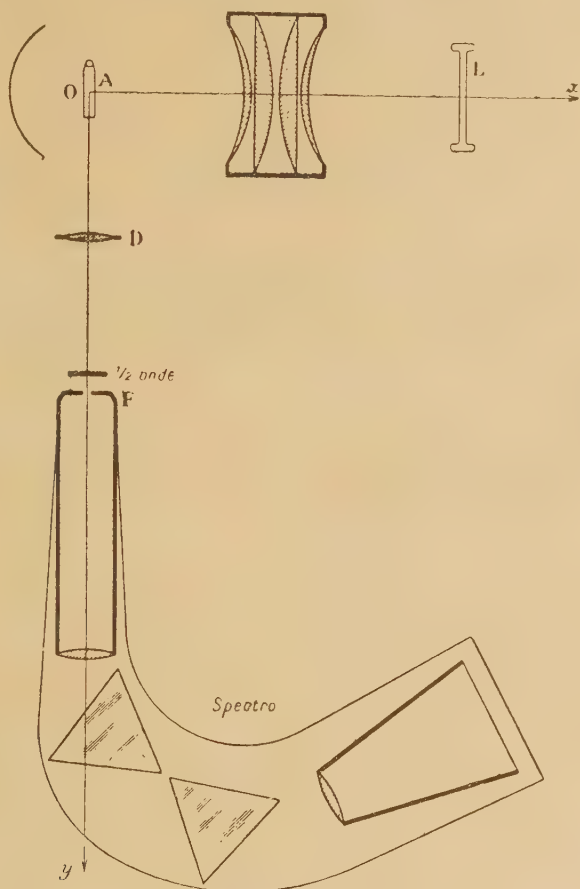
Nous avons étudié l'effet Raman dans les composés cyclopentaniques préparés et identifiés au cours de notre travail.

Après avoir indiqué brièvement l'appareillage utilisé, nous donnerons les spectres obtenus présentés par groupes de spectres d'isomères ; nous résumerons ensuite les conclusions qu'on peut en retirer tant au point de vue de l'isomérisation cis-trans que de l'étude du noyau cyclopentanique.

- 
- (1) BOURGUEI, Mlle GREY et PIAUX. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1934, t. 1, p. 1481 et 1935, t. 3, p. 1036.  
(2) MILLER et PIAUX. — *C. R.* 1933, t. 197, p. 412.  
(3) BONICHON. — *Thèse de Sciences*, Bordeaux, 1933.  
(4) C. DUPONT et W. ZACHAREWICZ. — *C. R.*, 1934, t. 199, p. 365.  
(5) TABUTEAU. — *C. R.*, 1935, t. 201, p. 897.  
(6) GODCHOT, Mlle CAUQUII, et CALAS. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1935, t. 2, p. 2090, et *C. R.*, 1936, t. 202, p. 1169.

## I. — APPAREILLAGE

Pour l'étude de l'effet Raman, nous avons utilisé le schéma général de montage employé par MM. Bourguel et Dupont (1).



(1) Nous avons été initié à la technique de l'effet Raman par MM. les Professeurs CABANNES et ROUSSET, auxquels nous adressons tous nos remerciements.

Le spectrographe dont nous nous sommes servi a une dispersion linéaire de 20-50 unités Å par millimètre et est ouvert à  $f/3$ . Grâce à sa luminosité, nous pouvions opérer sur de petites quantités de liquide et utiliser une fente assez fine. La source de lumière était une lampe en quartz à vapeur de mercure. L'intervalle spectral observé est compris entre 4080 et 5100 Å.

Nous avons adopté soit le filtre Wratten 2 A, soit le filtre Noviol A, qui nous ont donné des résultats sensiblement identiques.

## II. — RESULTATS

Les fréquences Raman sont indiquées en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les raies du spectre seront caractérisées de la manière suivante :

TF = Très forte.

F = Forte.

f = Moyenne.

ff = Faible.

fff = Très faible.

L = Large.

3-méthylcyclopentanone (*d*)    3-méthylcyclopentanone (*d+l*) (1)

|           |          |
|-----------|----------|
| 294 ff    | 294 ff   |
| 361 ff    | 361 ff   |
| 407 ff    | 407 ff   |
| 488 f     | 488 f    |
| 543 f     |          |
| 588 f     | 588 f    |
| 673 ff    | 672 f    |
| 733 f     | 733 F    |
| 791 f     | 789 ff   |
| 811 F     | 812 F    |
| 840 ff    | 840 ff   |
| 875 fff   |          |
| 929 ff    | 930 ff   |
| 990 TF    | 990 TF   |
| 1077 ff   | 1075 ff  |
|           | 1130 fff |
| 1155 ff   | 1156 ff  |
|           | 1198 fff |
| 1227 ff   | 1229 ff  |
| 1276 ff   | 1271 f   |
| 1314 ff   | 1313 f   |
| 1351 ff   | 1353 f   |
| 1410 f    | 1408 f   |
| 1460 TF L | 1460 TF  |
| 1744 F    | 1744 F   |
| 2876 F    | 2876 F   |
| 2906 F    | 2906 F   |
| 2934 F    | 2930 F   |
| 2968 F    | 2966 F   |

Aux erreurs d'expérience près, nous vérifions que les spectres du composé actif et de son racémique sont identiques, ce qui était à prévoir d'après la théorie même de l'effet Raman.

La fréquence 1744, caractérisant le groupement (CO), a une valeur supérieure à celle de la fréquence correspondante de la 2-méthylcyclopentanone (1735) et voisine de celle de la cyclopentanone (1746) : l'influence du groupement (CH<sub>3</sub>) diminue assez nettement avec son éloignement par rapport à la fonction.

(1) PIAUX (*C. R.*, 1933, t. 197, p. 1647) avait déjà étudié le spectre Raman de cette cétone : nos mesures sont en plein accord avec celles indiquées par cet auteur.

### 3-méthylcyclopentanol

| cis ( <i>l</i> ) | cis ( <i>d</i> + <i>l</i> ) | trans ( <i>l</i> ) | trans ( <i>d</i> + <i>l</i> ) |
|------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 294 ff           | 294 ff                      | 294 ff             | 294 ff                        |
| 413 ff           | 413 ff                      | 424 ff L           | 424 ff L                      |
| 521 f            | 521 f                       | 548 ff             | 548 ff                        |
| 583 ff           | 583 f                       |                    |                               |
| 795 ff L         | 794 ff L                    | 794 ff L           | 795 ff L                      |
| 831 F L          | 831 F L                     | 831 F L            | 831 F L                       |
| 893 ff           | 893 ff                      | 893 ff             | 897 ff                        |
| 957 ff           | 957 ff                      | 957 ff             | 957 ff                        |
| 1007 f           | 1005 f                      | 1007 f             | 1007 f                        |
| 1107 ff L        | 1108 ff                     | 1107 ff            | 1106 ff L                     |
| 1138 ff L        | 1138 ff L                   | 1138 ff L          | 1138 ff L                     |
| 1208 ff L        | 1208 ff L                   | 1208 ff L          | 1208 ff L                     |
| 1316 ff L        | 1316 ff L                   | 1316 ff L          | 1316 ff L                     |
| 1363 ff L        | 1363 ff L                   | 1363 ff            | 1363 ff                       |
| 1460 F L         | 1460 F L                    | 1460 F L           | 1460 F L                      |
| 2873 F           | 2873 F                      | 2873 F             | 2873 F                        |
| 2906 F           | 2906 f                      | 2906 f             | 2906 f                        |
| 2948 f           | 2948 f                      | 2948 f             | 2948 f                        |
| 3035 f           | 3035 f                      | 3035 ff            | 3035 f                        |
| 3244 f           | 3224 f                      | 3224 ff            | 3244 f                        |

Les spectres Raman des alcools (*d*) et (*d* + *l*) auxquels nous avons attribué la structure cis sont identiques ; ceci est une nouvelle preuve que nous avons bien obtenu le même composé dans la série gauche et dans la série racémique ; il en est de même dans le cas des isomères trans.

Les différences entre les stéréoisomères cis et trans sont extrêmement faibles.

Acétates des 3-méthylcyclopentanol (1)

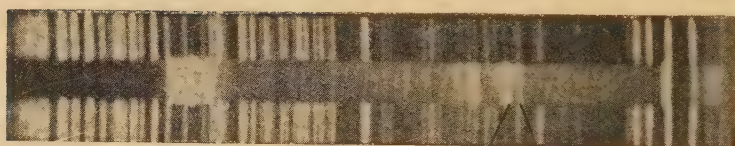
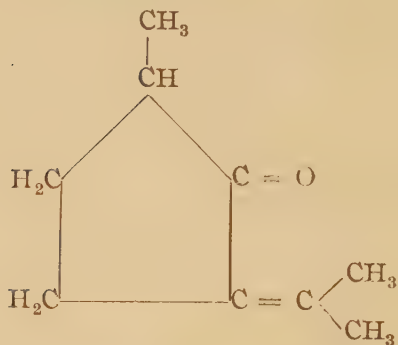
| cis       | trans   |
|-----------|---------|
| 243 ff    |         |
| 289 ff    | 294 ff  |
| 330 ff    | 330 ff  |
| 412 ff L  |         |
| 457 ff    |         |
| 630 ff    | 558 ff  |
| 634 ff    | 643 ff  |
| 795 ff    | 795 ff  |
| 831 F L   | 832 F L |
| 893 ff    | 893 ff  |
| 957 ff    | 957 ff  |
| 1007 F    | 1007 ff |
| 1106 ff   | 1108 ff |
| 1208 ff L | 1208 ff |
| 1316 ff   | 1316 ff |
| 1363 ff   | 1363 ff |
| 1460 F L  | 1460 F  |
| 1744 TF   | 1744 TF |
| 2873 F    | 2873 F  |
| 2906 f    | 2906 f  |
| 2948 f    | 2948 f  |
| 3035 f    | 3035 f  |
| 3224 f    | 3224 f  |

Les spectres Raman des esters méthyliques se distinguent l'un de l'autre dans la région comprise entre les fréquences 200 et 800. Ils accusent plus nettement que les alcools correspondants les différences entre stéréoisomères, remarque déjà faite par Tabuteau (1) dans le cas des méthylcyclohexanols.

Il apparaît une raie à 1744, que nous avons déjà signalée comme caractéristique du carbonyle dans le spectre de la 3-méthylcyclopentanone.

(1) TABUTEAU. — C. R., 1935, t. 201, p. 897.

Camphorone



1636 1719

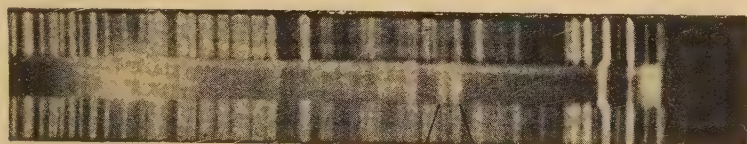
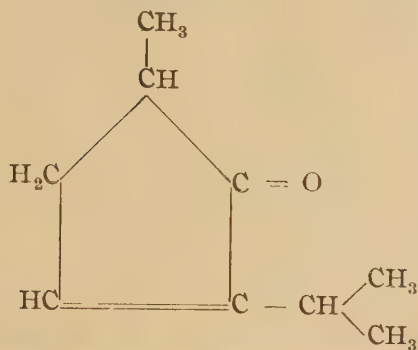
270 fff  
349 ff  
392 ff  
595 fff  
690 F

861 F

957 f

1079 fff  
1171 fff  
1270 f  
1332 fff  
1382 ff  
1440 TF L  
1636 TF  
1713 f  
2783 F  
2873 F }  
2920 F } doublet  
2965 F  
3135 f

**Pulégénone**



|      |       |
|------|-------|
| 276  | f     |
| 301  | ff    |
| 546  | ff    |
| 596  | ff    |
| 695  | F     |
| 739  | f     |
| 778  | f     |
| 845  | F     |
| 921  | fff   |
| 958  | fff   |
| 988  | ff    |
| 1042 | ff    |
| 1094 | F L,  |
| 1285 | f     |
| 1319 | ff    |
| 1383 | ff    |
| 1446 | TF L, |
| 1632 | TF    |
| 1704 | TF    |
| 2783 | F     |
| 2884 | F     |
| 2920 | F     |
| 2968 | F     |
| 3135 | f     |

} doublet

Le camphorone et la pulégénone possèdent deux doubles liaisons conjuguées ; or Bourguel (1), Piaux (2), Kohlrausch (3), Mlle Gredy (4), ont montré, en série grasse et en série benzénique, l'influence des conjugaisons de liaisons multiples se traduisant par un abaissement notable des fréquences caractéristiques et un renforcement de l'effet Raman.

Le nouvel exemple présenté par nous montre que l'orientation respective des doubles liaisons doit être aussi considérée. Pour ces deux composés, la conjugaison amène bien un abaissement des fréquences afférentes aux fonctions considérées ; en effet, la raie du carbonyle, voisine de 1740 pour les cyclopentanones substituées, passe à 1713 pour la camphorone et 1704 pour la pulégénone ; de même la raie voisine de 1660, caractéristique de la liaison éthylénique des cyclopentènes substitués, passe à 1636 pour la camphorone et 1632 pour la pulégénone. Mais nous observons que l'abaissement de fréquence est plus important pour la pulégénone ; de plus, l'intensité des deux raies y est la même et forte, alors que, pour la camphorone, elle diffère beaucoup : la raie 1636 est nettement renforcée, la raie 1713 est au contraire très affaiblie. (Voir les clichés ci-avant.)

---

(1) BOURGUEL. — *C. R.*, 1932, t. 194, p. 1336.

(2) PIAUX. — *Thèse de Sciences*, Paris, 1935.

(3) KOHLRAUSCH. — *Der smekal Raman Effect*, p. 322.

(4) Mlle GREDY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, [5], t. 2, p. 1038.

### Dihydrocamphorones

| cis     | trans       |
|---------|-------------|
| 171 fff | 171 fff     |
| 243 ff  | 243 fff     |
| 310 fff | 310 fff     |
| 356 fff | 356 ff      |
|         | 427 fff     |
| 563 ff  | 574 f       |
| 643 f   | 638 ff      |
| 697 F   | 692 f       |
| 732 F   | 747 F       |
|         | 814 ff      |
| 840 ff  | 846 ff      |
| 957 ff  | 957 ff      |
| 1010 f  | 1010 f      |
| 1082 f  |             |
| 1190 f  | 1196 ff     |
| 1257 f  | 1269 fff I, |
|         | 1383 fff    |
| 1446 FL | 1443 FL     |
| 1735 FL | 1729 FL     |
| 2787 F  | 2787 F      |
| 2880 F  | 2880 F      |
| 2965 F  | 2965 F      |

Les spectres des dihydrocamphorones sont très voisins ; nous avons vu de même que les constantes physiques de ces deux corps présentaient peu de différences.

Les substitutions dans la molécule abaissent la fréquence de la raie du (CO) qui est, comme nous l'avons déjà noté, de 1746 dans la cyclopentanone.

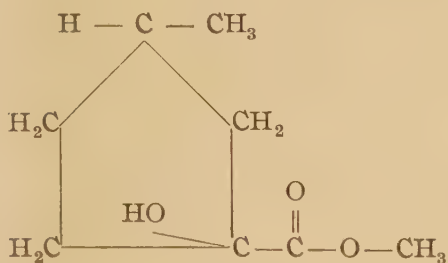
### Dihydrocamphorols

| cis-cis  |  | cis-trans |           |
|----------|--|-----------|-----------|
| 296 ff   |  | 296 fff   |           |
| 335 fff  |  | 335 fff   |           |
| 447 fff  |  | 447 fff   |           |
| 482 ff   |  | 482 ff    |           |
|          |  | 625 fff   |           |
| 638 tff  |  |           |           |
| 786 F    |  | 786 F     |           |
| 806 ff   |  | 806 f     |           |
| 845 ff   |  | 855 ff    |           |
|          |  | 908 ff    |           |
| 956 ff   |  | 956 ff    |           |
| 995 ff   |  | 995 ff    |           |
| 1034 ff  |  |           |           |
| 1171 fff |  | 1171 fff  |           |
| 1220 fff |  | 1294 fff  | } doublet |
|          |  | 1333 fff  |           |
| 1452 F L |  | 1452 F L  |           |
| 2787 F   |  | 2787 F    |           |
| 2880 F   |  | 2880 F    |           |
| 2965 F   |  | 2965 F    |           |

Les spectres des dihydrocamphorols, comme ceux des dihydrocamphorones isomères, présentent entr'eux des différences très faibles.

Esters méthyliques des 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1  
stéréoisomères

ester méthylique (A)

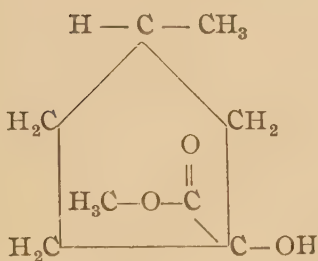


171 fff  
248 ff  
299 ff  
638 ff  
696 ff  
806 F  
845 ff

1187 fff

1440 TL  
1627 F  
1716 FL  
2779 F  
2876 F  
2968 F

ester méthylique (B)

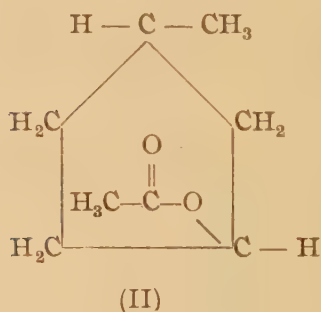
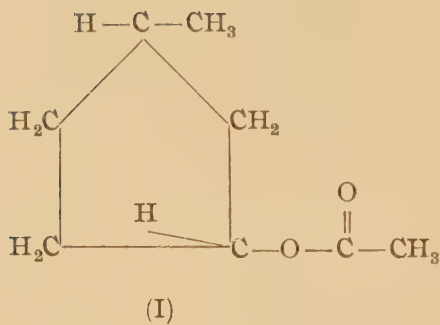


248 ff  
299 ff  
366 ff L  
495 ff  
808 F

980 f  
1022 ff  
1055 ff  
1097 ff  
1189 tff  
1224 fff  
1372 fff  
1383 fff  
1440 TF  
1627 F  
1726 FL  
2779 F  
2876 F  
2968 F

Le composé (B), dans lequel la fonction ester est située en trans par rapport au radical méthyle, présente dans son spectre un plus grand nombre de raies que son isomère.

Dans les deux cas la fréquence du carbonyle se retrouve assez voisine ; il apparaît en outre une raie forte à 1627 qui n'existe pas dans les spectres des acétates des 3-méthylcyclopentanolis cis (I) et trans (II) (voir page 41), dont nous rappelons ci-dessous la constitution :



**1-méthyl-3-isopropyl- $\Delta_1$ -cyclopentène**

|          |
|----------|
| 233 f    |
| 305 f    |
| 563 ff   |
| 638 ff   |
| 696 fff  |
| 786 F    |
| 956 ff   |
| 995 f    |
| 1032 fff |
| 1105 fff |
| 1220 f   |
| 1455 FL  |
| 1650 FL  |
| 2787 F   |
| 2888 F   |
| 2965 F   |

Ce composé présente dans son spectre une raie très forte à 1650 correspondant à la liaison éthylénique. Nous observons d'autre part une raie fine et nette à 995, trouvée déjà pour les carbures cycléniques par MM. Godchot, Canals et Mlle Cauquil.

### III. --- CONCLUSIONS

Nous avons examiné au fur et à mesure les caractéristiques principales de chaque spectre. Nous allons résumer ici les caractères généraux des composés cyclopentaniques étudiés.

Nous observons :

1<sup>o</sup> Une raie forte dans la région 800 dont la fréquence varie avec le nombre des substitutions et les fonctions attachées au noyau cyclopentanique ; dans les composés trans la fréquence de cette raie est toujours égale ou supérieure à celle qu'elle présente dans les composés cis correspondants. Ce fait a déjà été signalé par Miller et Piaux (1) pour des carbures cyclohexaniques, et Chiurdoglu et Guillemonat (2) pour des carbures cyclopentaniques.

2<sup>o</sup> Le plus souvent, une raie assez nette dans la région 1200-1300, qui avait été indiquée par M. Godchot comme caractéristique d'un carbure à chaîne fermée.

3<sup>o</sup> Une raie très forte voisine de 1450 (caractéristique du groupement  $[\text{CH}_2]$ ), dont la fréquence est à peu près invariable quel que soit le corps étudié.

Notons enfin que les spectres des alcools sont très difficiles à pointer ; ils se composent en effet de raies pour la plupart extrêmement floues.

---

(1) O. MILLER et L. PIAUX. — *C. R.*, 1935, t. 201, p. 76.

(2) CHIURDOGLU et GUILLEMONAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, [5], t. 5, p. 1331.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, nous avons exposé les procédés qui nous ont permis d'obtenir les 3-méthylcyclopentanols cis et trans, (*l*) et (*d* + *l*), dont nous avons déterminé la structure.

Dans la deuxième partie, nous avons entrepris une étude systématique de l'hydrogénation de la camphorone et de son isomère de position la pulégénone : deux cétones saturées stéréoisomères cis et trans et deux alcools saturés stéréoisomères cis et trans correspondant à la cétone cis ont été obtenus et identifiés. La dihydrocamphorone trans donnant par hydrogénation les alcools dérivés de la cétone cis, nous avons montré de quelle manière on pouvait interpréter le phénomène, réalisant d'autre part la transposition de la dihydrocamphorone trans en son isomère cis.

En nous défendant de généraliser, dans le cas particulier de la camphorone et de la pulégénone, la position des radicaux substituants voisins de la fonction cétone, la nature des produits obtenus et l'étude des vitesses d'hydrogénation nous ont permis de donner le mécanisme des divers modes de réduction : c'est certainement sous sa forme énol que la cétone s'hydrogène par le sodium en milieu alcoolique comme en milieu aqueux, tandis que c'est sous la forme cétone vraie qu'elle est hydrogénée en présence des métaux catalytiques.

Dans la troisième partie, nous avons préparé à partir de la 3-méthylcyclopentanone les 3-méthylcyclopentanols-1-carbo-

nique-1 cis et trans, leurs esters méthyliques et enfin la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone. Dans les produits de déshydratation de ce glycol nous avons pu mettre en évidence une très forte proportion de cétone cyclohexanique, ce qui constitue un nouvel exemple de transposition moléculaire par extension de cycle.

Nous avons enfin étudié les spectres Raman des composés cyclopentaniques obtenus et noté les différences, d'ailleurs assez faibles, que présentent les isomères cis et trans.

Au cours de notre travail, nous avons déterminé et comparé les propriétés physico-chimiques des stéréoisomères cyclopentaniques et examiné leurs rapports avec la structure. Nous avons également apporté une contribution à l'étude de l'empêchement stérique dans les cétones et les alcools cyclopentaniques substitués.

---





## TABLE DES MATIÈRES

|                    |   |
|--------------------|---|
| Introduction ..... | 7 |
|--------------------|---|

### PREMIÈRE PARTIE

#### 3 — MÉTHYLCYCLOPENTANOLS CIS ET TRANS, (*l*) ET (*d* + *l*).

##### CHAPITRE I

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Stéreoisomérisme cis-trans des composés monocycliques. Application à l'étude des alkylcyclanols et des alkylcyclanones ... | 15 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

##### CHAPITRE II

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 3-méthylcyclopentanol cis ( <i>l</i> ) et trans ( <i>l</i> ) ..... | 22 |
| A. — 3-méthylcyclopentanone ( <i>d</i> ) .....                     | 23 |
| B. — Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone ( <i>d</i> ) ...   | 32 |
| I. — Hydrogénation en présence de platine catalytique.             | 33 |
| II. — Hydrogénation par le sodium et l'éther aqueux.               | 40 |

### CHAPITRE III

|                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3-méthylcyclopentanols cis (<math>d + l</math>) et trans (<math>d + l</math>) .....</b>                    | <b>47</b> |
| A. — 3-méthylcyclopentanone ( $d + l$ ) .....                                                                 | 48        |
| B. — Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone ( $d + l$ ).<br>I. — En présence de platine catalytique ..... | 51        |
| II. — Par le sodium et l'éther aqueux .....                                                                   | 53        |

### CHAPITRE IV

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Etude physico-chimique comparée des composés obtenus .....</b>                                                                      | <b>56</b> |
| I. — Étude des vitesses de saponification des paranitrobenzoates des 3-méthylcyclopentanols cis et trans, ( $l$ ) et ( $d + l$ ) ..... | 56        |
| II. — Constantes physiques des composés étudiés.....                                                                                   | 62        |

## DEUXIÈME PARTIE

### CAMPHORONE ET PULÉGÈNONE.

#### PRODUITS D'HYDROGÉNATION ET LEUR STRUCTURE.

### CHAPITRE I

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Camphorone et Pulégénone. Obtention, étude .....</b> | <b>71</b> |
|---------------------------------------------------------|-----------|

### CHAPITRE II

|                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone .....</b> | <b>86</b> |
| A. — Par le sodium en milieu éthéro-aqueux .....                | 86        |
| B. — Par le sodium et l'alcool absolu .....                     | 101       |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| C. — En présence de catalyseurs .....                                                           | 103 |
| I. — En présence de nickel Raney .....                                                          | 105 |
| II. — En présence de platine .....                                                              | 120 |
| III. — En présence de platine-fer .....                                                         | 128 |
| IV. — Conclusions sur l'hydrogénation catalytique de<br>la camphorone et de la pulégénone ..... | 132 |

### CHAPITRE III

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| Hydrogénation des dihydrocamphorones cis et trans ..... | 144 |
|---------------------------------------------------------|-----|

### CHAPITRE IV

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Transposition de la dihydrocamphorone trans en son isomère cis. ....       | 147 |
| I. — Enolisation des dihydrocamphorones .....                              | 149 |
| II. — Hypothèse sur le mécanisme des hydrogénations con-<br>sidérées ..... | 157 |

### CHAPITRE V

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Déshydratation des dihydrocamphorols, structure de la cétone<br>correspondante ..... | 161 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## TROISIÈME PARTIE

### TRANSPOSITION MOLÉCULAIRE PAR DÉSHYDRATATION PINACOLIQUE, PASSAGE DU CYCLE EN C<sub>5</sub> AU CYCLE EN C<sub>6</sub>.

### CHAPITRE I

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Obtention de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone ..... | 177 |
|------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 <sup>o</sup> Action du cyanure de potassium sur la 3-méthylcyclopentanone .....                           | 178 |
| 2 <sup>o</sup> Hydrolyse du nitrile .....                                                                   | 179 |
| 3 <sup>o</sup> Estérification de l'acide 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 par l'alcool méthylique ..... | 180 |
| 4 <sup>o</sup> Étude des deux esters méthyliques stéréoisomères formés et des acides correspondants .....   | 181 |
| 5 <sup>o</sup> Obtention de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone. ....                                   | 186 |
| 6 <sup>o</sup> Étude de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone ...                                         | 188 |

## CHAPITRE II

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| Déshydratation de la 3-méthylcyclopentylisopropylpinacone ... | 189 |
|---------------------------------------------------------------|-----|

## CHAPITRE III

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| Synthèse de la 2-2-4-triméthylcyclohexanone ... .. | 201 |
|----------------------------------------------------|-----|

## QUATRIÈME PARTIE

### EFFET RAMAN DANS LES COMPOSÉS CYCLOPENTANIQUES ÉTUDIÉS

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| I. — Appareillage .....     | 209 |
| II. — Résultats .....       | 210 |
| III. — Conclusions .....    | 222 |
| Résumé et Conclusions ..... | 223 |

## DEUXIEME THÈSE

---

*Propositions données par la Faculté :*

**Constante diélectrique et structure moléculaire.**

---

Vu et approuvé :

Montpellier, le 8 Mars 1939.

*P. Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

*L'assesseur :*

J. SOULA

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 11 Mars 1939.

*Le Recteur de l'Académie  
de Montpellier :*

H. PARISELLE.





